

UNIVERSITE DE NEUCHÂTEL - FACULTE DES SCIENCES

**Préparation de complexes de nickel (II)
avec quelques tétramines optiquement
actives et étude de leur coordination
stéréosélective avec des ligands bidentés**

Thèse présentée à la Faculté des Sciences

par

BRUNO GUENTERT

Ingénieur chimiste diplômé de l'Université
de Neuchâtel pour l'obtention du grade de
Docteur ès Sciences

Juillet 1973

Juris Druck + Verlag Zurich



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITE DE NEUCHÂTEL - FACULTE DES SCIENCES

**Préparation de complexes de nickel (II)
avec quelques tétramines optiquement
actives et étude de leur coordination
stéréosélective avec des ligands bidentés**

Thèse présentée à la Faculté des Sciences

par

BRUNO GUENTERT

Ingénieur chimiste diplômé de l'Université
de Neuchâtel pour l'obtention du grade de
Docteur ès Sciences

Juillet 1973

Juris Druck + Verlag Zurich

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Préparation de complexes de nickel(II) avec quelques
tétramines optiquement actives et étude de leur
coordination stéréosélective avec des ligands bidentés.

de M. Bruno Güntert

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel,
sur le rapport de Messieurs les professeurs

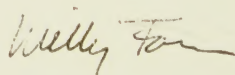
K. Bernauer, D. Vonderschmitt et

R. Scheffold (Berne)

autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, le 26 janvier 1974

Le doyen :



Willy Form

à ma femme

Le présent travail a été effectué de novembre 1969 à juillet 1973 dans les laboratoires de chimie inorganique de l'institut de chimie de l'Université de Neuchâtel sous la direction de Monsieur le Professeur K. Bernauer auquel nous tenons à exprimer notre reconnaissance profonde du soutien et des conseils qu'il nous a donnés tout au long de ce travail.

Nous tenons également à remercier Monsieur le Professeur Dieter Vonderschmitt de son aide précieuse.

Nous exprimons notre gratitude à Monsieur le Professeur Raphael Tabacchi pour son aide à l'interprétation des spectres, ainsi à tout le département de chimie inorganique, et à Monsieur Bernard Guillaume-Gentil pour la correction du texte français.

Enfin nous remercions le Fond National de l'octroi d'une bourse d'études.

TABLE DE MATIERES

<u>page</u>	
1	I. Introduction
3	II.. Enoncé du problème
	II.1 Problèmes de la stéréosélectivité dans les complexes métalliques
9	II.2 Les complexes de tetramines flexibles
19	III. Préparation et purification des complexes de $[\text{Ni}(\text{dpdne})(-\text{pn})](\text{ClO}_4)_2$ et $[\text{Ni-Me}_8-14\text{-diène-N}_4](\text{ClO}_4)_2$
20	III.1 Préparation
21	III.2 Séparation des complexes obtenus
23	III.3 Purification
24	III.4 Description des produits
40	IV. Réduction sélective de $[\text{Ni}(\text{dpdne})](\text{ClO}_4)_2$
43	IV.1 Discussion
50	IV.2 Analyses
52	IV.3 Préparation du ligand R,S,R-diamino-1,9-pentaméthyle- 1,4,6,6,9-diaza-3,7-nonane à partir de $[\text{Ni-R,S,R}(\text{dpd})](\text{ClO}_4)_2$
58	V. Coordination stéréosélective de ligands bidentés avec les complexes $[\text{Ni}(\text{dpdne})](\text{ClO}_4)_2$ et $[\text{Ni}(\text{dpd})](\text{ClO}_4)_2$
60	V.1 Mesures et résultats

page

68	V.2	Discussion
70	VI.	Cinétique de la coordination d'un acide aminé avec [Ni(dpd)] ²⁺
73	VII.	Partie expérimentale
	VII.1	Synthèses
		1. Préparation de la propylènediamine optiquement active
75	VII.1	2. Préparation de la diaminocyclohexane optiquement active
76	VII.1	3. Préparation de la 5-méthyletriène
77	VII.2	Techniques d'analyses
79	VIII.	Résumé
81		Abréviations
82		Bibliographie

I. INTRODUCTION

Pendant les dernières années, l'étude des effets stéréosélectifs dans la formation de complexes métalliques a trouvé un intérêt de plus en plus grand. Cette stéréosélectivité peut se manifester dans le cas où plusieurs éléments de chiralité apparaissent dans un système lors de la formation d'un ensemble de coordination. Cet intérêt est stimulé d'une part par le fait bien connu qu'un grand nombre de réactions chimiques se déroulent d'une manière plus ou moins stéréosélective dans des systèmes naturels et que souvent des ions métalliques participent à ces réactions, Il semble donc intéressant d'étudier de telles réactions en utilisant des modèles simplifiés, afin de mieux comprendre certains facteurs déterminant ce mode de réaction. Un tel système peut être représenté schématiquement de la façon suivante :

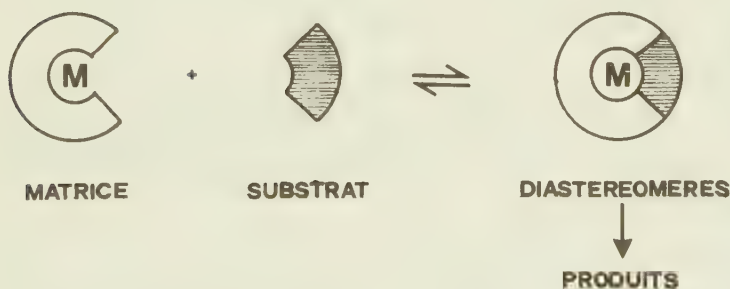


Figure 1

D'autre part plusieurs synthèses asymétriques ont été effectuées ces derniers temps dans lesquelles des complexes métalliques ont été utilisés comme réactifs imposant un déroulement stéréosélectif à la réaction et donnant ainsi un produit optiquement actif de pureté optique plus ou moins grande. [1,2,3] La grande difficulté de toutes ces tentatives réside dans le fait que très souvent des données thermodynamiques font défaut et que le choix de l'agent dissymétrique doit par conséquent se faire sur la base de critères empiriques seulement. Cela est particulièrement vrai lorsqu'il s'agit de systèmes labiles ne permettant pas d'isoler des produits diastéréoisomères et de déterminer ainsi leur stabilité relative.

Il paraît donc souhaitable d'entreprendre des études systématiques en comparant les stabilités relatives de complexes diastéréoisomères labiles. Malheureusement les méthodes classiques de détermination ne permettent que de trouver des différences excédant $1,5 \text{ cm}^{-1}$ [4], raison pour laquelle l'apparition de stéréosélectivité dans certains systèmes, comme par exemple les complexes avec des acides aminés, a souvent été mise en question. [5]

A l'aide de techniques de mesure beaucoup plus sensibles il a été possible de montrer récemment que des effets stéréosélectifs sont détectables dans un grand nombre d'exemples et cela même pour des ligands unidentés. [6.7]

Ce travail a donc été commencé avec l'intention de mieux connaître les facteurs principaux influençant l'ordre de grandeur apparent des effets stéréosélectifs lors de la formation de complexes métalliques diastéréoisomères. Cette recherche porte sur un groupe limité de complexes métalliques labiles du nickel (II).

II. ENONCE DU PROBLEME

II.1. Problèmes de la stéréosélectivité dans les complexes métalliques

Par la coordination de différents systèmes de ligands avec des ions métalliques, soit des isomères géométriques, ou des isomères optiques peuvent se former, parfois même en grand nombre. Avec l'éthylènediaminetétraacétate (EDTA) (I) par exemple, la structure du complexe est déterminée par la disposition des différents atomes coordinateurs dans la sphère de coordination de l'ion métallique.

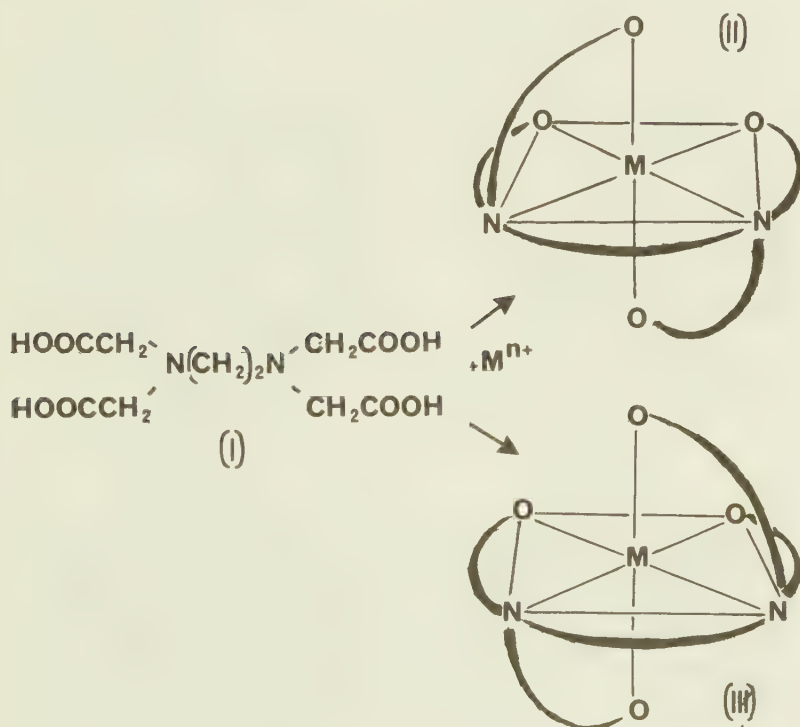


Figure 2 Les isomères optiques formés par EDTA et un métal M^{n+}

La structure du complexe métallique est donnée de telle sorte que deux formes seulement (II) et (III), se comportant comme image et image miroir, apparaissent (figure 2). Dans des complexes inertes, les deux énantiomères peuvent être séparés. Lorsque l'on remplace EDTA par le dérivé correspondant de la propylènediamine, le PDTA, le nombre des possibilités double, étant donnée la présence d'un centre d'asymétrie supplémentaire dans le ligand, et les quatre formes suivantes sont théoriquement possibles (figure 3), (en admettant que les formes permettent aux atomes d'azotes une configuration tétraédrique).

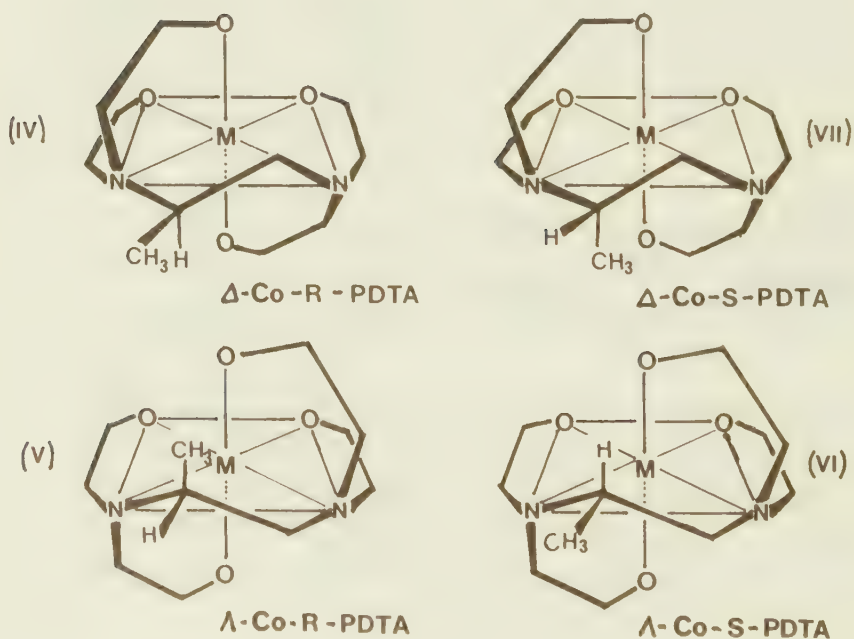


Figure 3 Configurations du (+) MPDTA

Pourtant, les formes (V) et (VII) dans lesquelles le groupe méthyle occupe une position axiale, n'ont jamais été trouvées [8]. Si l'on compare avec des modèles, on constate en effet aisément, qu'une forte action réciproque existe dans ces deux formes entre le groupe méthyle et les cycles de chélation voisins. Ainsi un seul des deux diastéréoisomères possibles est formé avec PDTA optiquement actif. Il est généralement admis qu'une stéréosélectivité analogue existe dans les complexes de PDTA avec des ions métalliques formant des composés labiles (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} etc), bien que ce phénomène ait été étudié pour des complexes inertes du cobalt (III), surtout [9].

Le principe de la fixation de la conformation d'un cycle de chélation plié à cinq ou à six membres, et de la configuration absolue du complexe par introduction d'un substituant supplémentaire, a été utilisé à maintes reprises.

L'ordre de grandeur de la stéréosélectivité dépend alors de plusieurs facteurs, dont :

- le nombre de cycles formés par un ligand
- la déviation des cycles de la coplanarité
- la structure des complexes
- la position des substituants.

Dans $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ une molécule d'éthylènediamine peut accepter deux conformations différentes (figure 4) qui se distinguent dans l'orientation de l'axe C - C de l'éthylènediamine par rapport à l'axe trigonal du complexe (k et k' selon Corey et Bailar).

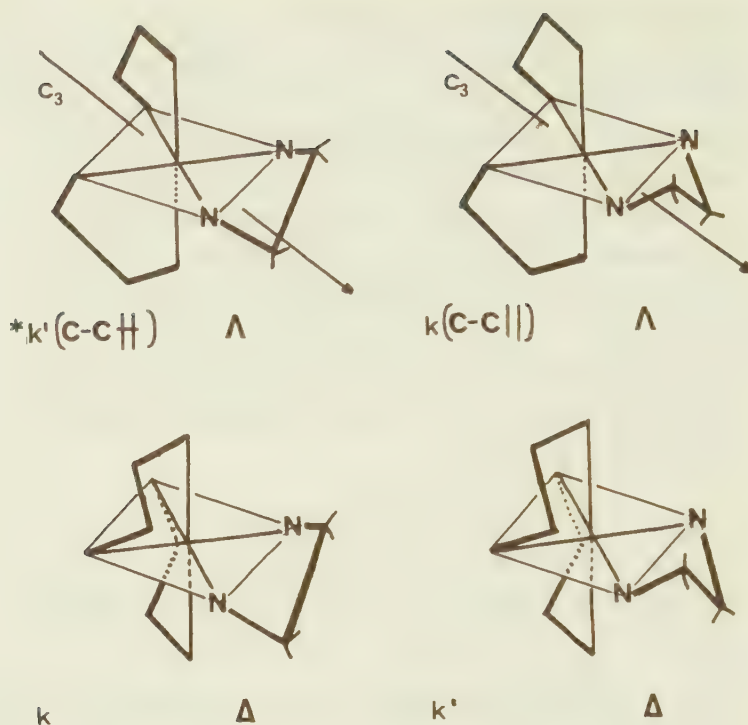


Figure 4 Conformations de l'éthylènediamine dans $[Co(en)_3]^{3+}$

* Nomenclature selon Corey-Bailar

Une analyse conformationnelle montre qu'une différence d'énergie de 0,6 kcal/mole existe entre ces deux formes, due à l'interaction de groupes N-H des cycles de chélation voisins.

Tout comme l'éthylènediamine, la propylènediamine forme des cycles de chélation à cinq membres. La configuration absolue du D-(-)pn

(VIII) ainsi que ses conformations dans le complexe sont représentées dans la figure 5. Le groupe méthyle occupe une position axiale (IX) ou équatoriale (X), la dernière étant énergétiquement plus favorable d'environ 2 kcal/mole. Cette différence est suffisamment grande pour assurer une formation prépondérante de forme (X).

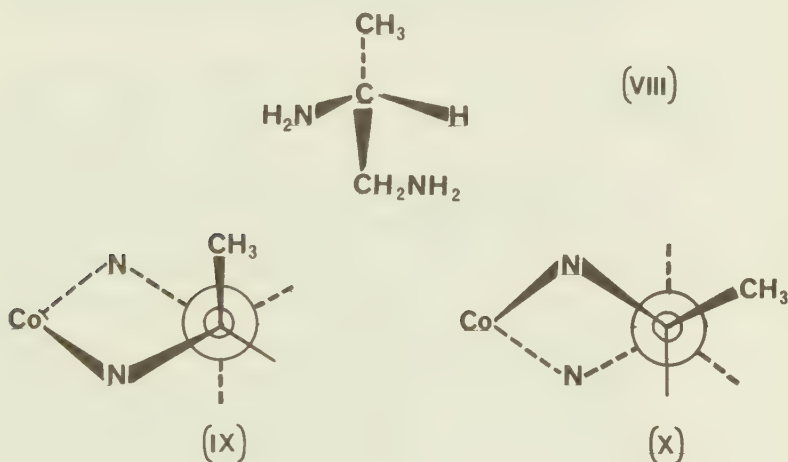


Figure 5

Ainsi, lors de la formation de $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{pn})]^{3+}$ deux effets opèrent simultanément et la forme la plus stable sera celle comprenant un axe C-C de pn parallèle à l'axe trigonal du complexe ayant en même temps le groupe méthyle en position équatoriale. Ceci n'est pourtant possible que pour une configuration absolue du complexe donné, Λ ou Δ selon la configuration absolue de pn. Le tableau 1 donne les résultats expérimentaux obtenus pour $[\text{Co}(\text{en})_x(\text{pn})_y]^{3+}$.

complexe	isomère	
	D	L
$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{pn})]^{3+}$	1	2,1
$[\text{Co}(\text{en})(\text{pn})_2]^{3+}$	1	7,5
$[\text{Co}(\text{pn})_3]^{3+}$	1	14,6

Tableau 1

Le nombre de complexes diastéréoisomères obtenus en quantités mesurables diminue dans la proportion où la rigidité du squelette des ligands augmente. Ainsi la stéréosélectivité devient de plus en plus prononcée lorsque le nombre des atomes coordinateurs du ligand dissymétrique augmente. Dans certains cas la formation de tous les diastéréoisomères théoriquement possibles peut même être exclue comme dans les complexes de PDTA (figure 3) ou de l'acide éthylènediamine-disuccinique (figure 6) [10] .

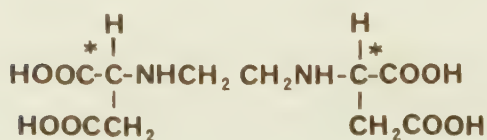


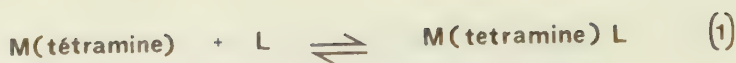
Figure 6

II.2. Les complexes de tétramines flexibles

Comme il a déjà été mentionné sous I., le problème de la stéréosélectivité dans les complexes labiles contenant deux types de ligands a été assez peu étudié. Il semblait donc intéressant d'obtenir des renseignements sur les facteurs déterminant la stéréosélectivité dans des systèmes de ce type, comme l'importance des cycles de chélation, la conformation de ces cycles, le rôle des substituants, etc.

Une difficulté supplémentaire dans l'étude de complexes labiles contenant deux sortes de ligands vient du fait que l'on est obligé de tenir compte de la stabilité relative de tous les composés susceptibles de se former. Ainsi, lors de la réaction d'un ion métallique M avec les ligands A et B, on obtient les particules : MA, MB, MA₂, MB₂, MAB, etc. On peut dès lors admettre que le complexe mixte MAB représente la particule principale à condition que A soit un ligand pluridenté et B un ligand uni- ou bidenté. Un effet stéréosélectif du ligand B par rapport au complexe MA, tenant le rôle de matrice, ne peut être étudié, qu'à condition que la configuration absolue de ce dernier soit définie. Ainsi, dans un système labile, A doit être un ligand qui réagit lui-même d'une façon stéréosélective avec le métal M en imposant ainsi une configuration absolue déterminée au complexe MA, comme cela est observé dans le cas de MPDTA²⁻, par exemple.

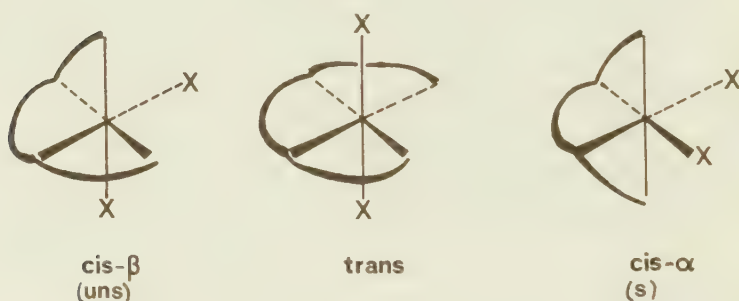
C'est pour ces raisons que nous avons choisi un complexe comprenant une tétramine linéaire qui, dans un composé octaédrique, laisse deux positions de coordination libres, permettant ainsi la fixation d'un ligand bidenté, par exemple d'une diamine ou d'un acide aminé (1).



où L = diamine ou acide aminé

La stéréochimie de certains complexes de tétramine a été étudiée d'une façon approfondie pour les complexes inertes du cobalt (III). Ces recherches ont fait l'objet d'un article de revue publié récemment [11] .

Les atomes coordinateurs d'une tétramine linéaire peuvent occuper quatre positions dans la sphère de coordination d'un ion métallique, ce qui donne lieu à trois isomères géométriques (figure 7).



Figures 7 Isomères géométriques d'une tétramine.

Selon la structure du ligand, la nature du ion métallique et les conditions réactionnelles, un seul de ces isomères ou un mélange est obtenu.

En oxydant un mélange de CoCl_2 et de triéthylènetetramine (trien ou 2,2,2-tet) à l'air et par adjonction de HCl un

mélange d'isomères cis- α -et cis- β - $[\text{Co}(\text{trien})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ a été obtenu [12] . La synthèse des trois isomères a pu être réalisée selon le schéma réactionnel suivant (figure 8) [13] :

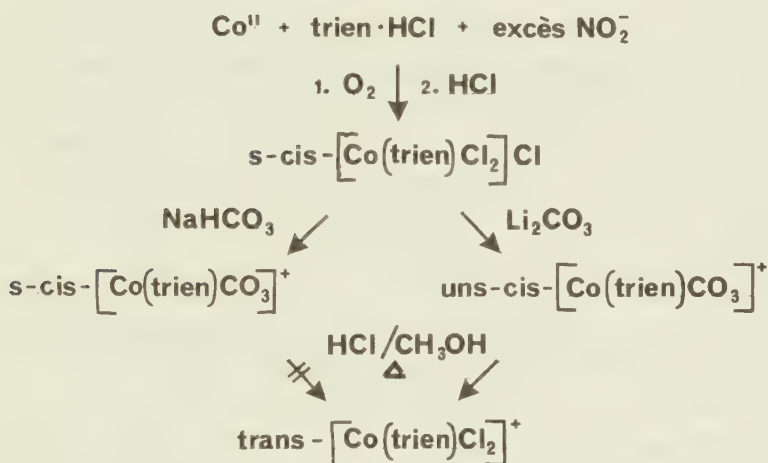


Figure 8 Préparation des isomères géométriques du $[\text{Co}(\text{trien})\text{Cl}_2]\text{Cl}$.

Selon la position des ions chlorures relatifs aux atomes d'azote du trien l'hydrolyse acide se déroule à des vitesses différentes, permettant ainsi une caractérisation des trois isomères.

Si l'on utilise une tetramine comme par exemple $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (3,2,3-tet) ou $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (2,3,2-tet), formant également des cycles de chélation à six membres, l'isomère trans- $[\text{Co}(\text{tétramine})\text{Cl}_2]^+$ constitue le produit principal. Il est généralement admis, que la formation d'un chélate comprenant trois cycles à cinq membres dans le même plan crée une certaine tension dans

le ligand, ce qui favorise la formation d'un isomère cis. La présence d'un ou de deux cycles à six membres peut suffisamment réduire cette tension pour permettre la formation préférentielle de l'isomère trans dans le cas du (2,3,2-tet) et du (3,2,3-tet).

Un isomère cis est pourtant la seule possibilité lorsque les cinquième et sixième position de coordination sont occupées par un ligand bidenté. Pour $[\text{Co}(2,2,2\text{-tet})(\text{en})]^{3+}$ aussi bien une configuration cis- α que cis- β ont été trouvées, le composé analogue du 2,3,2-tet donne exclusivement cis- β , pour (3,2,3-tet) par contre seulement des traces de cis- β apparaissent dans une analyse par chromatographie [14].

La configuration absolue des antipodes optiques des isomères cis de complexes inertes avec différentes tétramines a été déterminée soit par analyse structurale complète par diffraction de rayons-X, soit par comparaison des spectres CD et ORD avec ceux de composés analogues de configuration absolue comme par exemple cis- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]^+$. Bien que les courbes CD et ORD montrent des différences en ce qui concerne les détails - dues principalement à une plus grande rigidité dans le cas d'un complexe avec une tétramine ainsi qu'à l'apparition d'éléments de chiralité supplémentaire (azotes asymétriques) - le signe de l'effet Cotton est le même pour les complexes de la même configuration absolue [15].

Une possibilité supplémentaire pour l'étude de la configuration absolue est l'utilisation de ligands optiquement actifs réagissant d'une manière stéréosélective.

Un certain nombre de tetramines optiquement actives ont été synthétisé et leurs complexes caractérisés. Ce sont, d'une part des composés analogues au trien, où un ou plusieurs protons sont substitués par des groupes alcoyles, et d'autre part des tétramines ayant des structures semblables au trien.

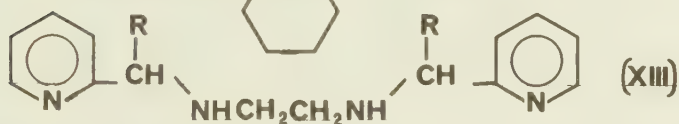
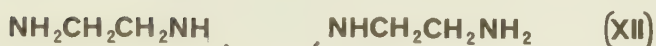
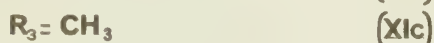
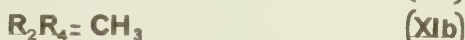
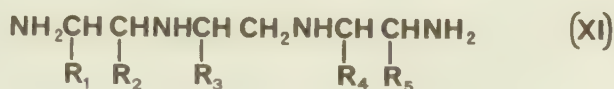


Tableau 2 Ligands tetradentés

Tous les isomères géométriques de (XIa) ont été préparés. La configuration des centres chiraux est connue, la synthèse ayant été effectuée à partir de la S-alanine. Suivant les courbes ORD et CD seuls les isomères optiques Λ -cis- α et Δ -cis- β sont formés. Une analyse conformationnelle de complexes mixtes entre (XIa) et un acide aminé a confirmé cette première déduction de CD et ORD en indiquant la présence unique de Λ -cis- α -[Co-S,S-(dimétrien)(aa)]⁺ et de Δ -cis- β -[Co-S,S-(dimétrien)(aa)]⁺

selon les conditions de préparation. [16] D'autres complexes avec des ligands comme (XIc) et (XII) formant exclusivement l'isomère cis- β , ont été préparés et leur configuration absolue a été déterminée [17]. Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse de G. Asperger, précisant que la chiralité du ligand contrôle effectivement la configuration absolue des complexes. Les ligands (XIc) ou (XII) possédant des atomes de carbone avec la configuration S donnent lieu au complexe Δ -cis- β - $[\text{Co}(\text{tetramine})\text{Cl}_2]^+$ tandis qu'une configuration R du ligand impose une configuration Λ -cis- β . L'isomère Λ -cis- α - $[\text{Co}(\text{picpn})\text{X}_2]^+$ est formé stéréospécifiquement avec N,N'-bis (2-picolyle)-1-méthyle-1,2-diamino-éthane (XIII) comme ligand [18].

Peu d'exemples d'une coordination stéréosélective existent d'un complexe mixte formé d'une tetramine et d'un ligand bidenté. La réaction entre le complexe $[\text{Co-S,S}-(\text{dimétrien})\text{X}_2]^+$ et l'acide- α -amino- α -méthyle malonique donne, après décarboxylation suivie de la décomposition du complexe, la S-alanine avec un rendement optique de 14 % (figure 9) [19].

Ces résultats montrent que l'influence de la chiralité du ligand sur la structure des complexes formés s'ajoute à celle de la structure du ligand. Si la dernière détermine plus ou moins le choix des isomères géométriques, la première détermine d'une manière définitive la configuration de l'isomère géométrique choisi. On peut ainsi admettre que ces tétramines forment également des complexes de configuration absolue définie dans la réaction avec des

ions métalliques formant des complexes labiles.

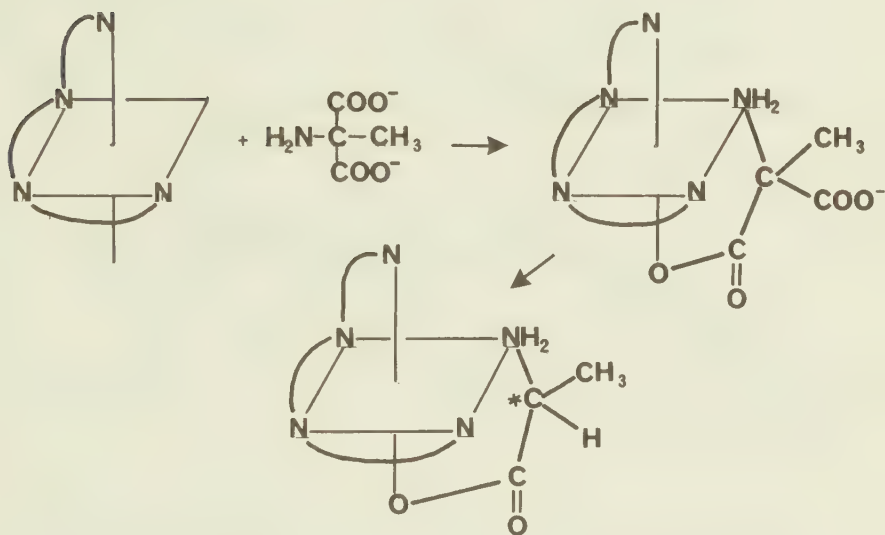


Figure 9 Synthèse asymétrique de la S-alanine

Des effets stéréosélectifs ont été observés dans la réaction entre la $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]^+$ et la propylènediamine racémique donnant un facteur de sélectivité (χ) de 2 (figure 10), dû aux interactions entre les différents ligands. En revanche, lors de la réaction de $[\text{Co}(\text{trien})\text{X}_2]^+$ avec de propylènediamine racémique, aucune sélectivité n'a pu être observée [20]. Cette absence est expliquée par la fléxion des groupes amino terminaux en direction du côté opposé à celle de la propylènediamine et diminuant ainsi les interactions avec cette dernière.

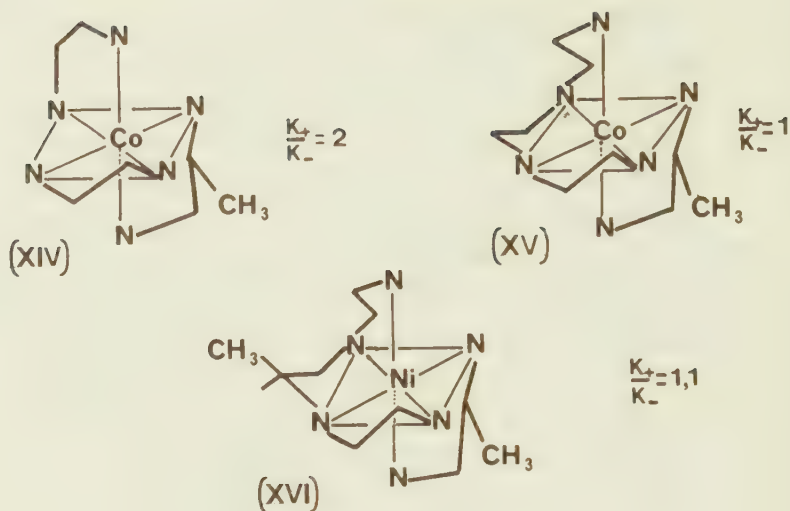
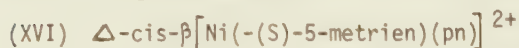
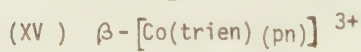
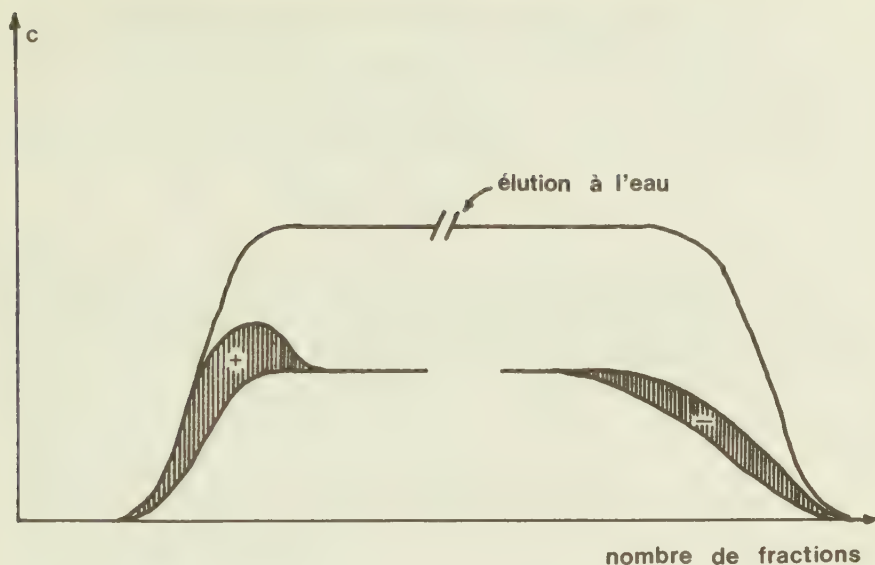


Figure 10 Facteurs de sélectivité de différents systèmes de configuration avec le ligand bidenté d- ou l-propylènediamine



Nous avons pu confirmer ce résultat pour un système labile. En employant la technique de l'analyse frontale (graphique 1) sur échangeur d'ion chargé avec un complexe optiquement actif [7] un facteur de stéréosélectivité de 1,1 seulement a été

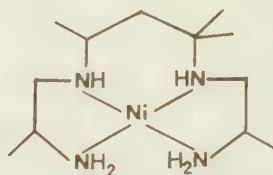


Graphique 1 Analyse frontale de d,l-pn avec une résine échangeuse chargée de $[\text{Ni}-(\text{S})-5\text{-metrien}]^{2+}$

trouvé pour la coordination de R- ou de S-propylène-diamine avec $[\text{Ni}-(\text{S})-5\text{-metrien}]^{2+}$ [21] .

Sur la base de tous ces renseignements un système comme $[\text{Ni}(\text{dpdene})]^{2+}$ (figure 12) décrit récemment par Saito et Coll. [22] où le système correspondant comprenant une

triamine saturée, représentée ci-dessous

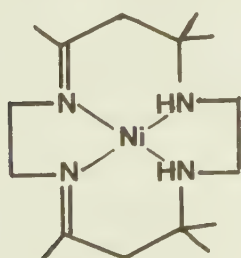


- comparable à 2,3,2-tet- nous paraissait réunir un grand nombre de facteurs favorables à une étude de la coordination stéréosélective d'un ligand bidenté.

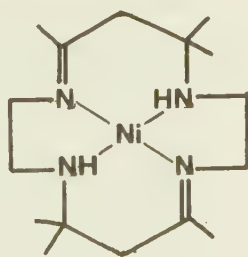
III. PREPARATION ET PURIFICATION DES COMPLEXES DE



La formation de complexes macrocycliques à partir d'une diamine et d'un composé carbonylé aliphatique a été étudiée pour la première fois par N.F. Curtis et coll [23/24]. En faisant réagir le perchlorate du tris-(éthylènediamine) Ni^{II} avec de l'acétone il a obtenu les produits (XVII), (XVIII) et (XIX) (figure 11). Par la suite B. Blight [25] a effectué la réaction avec le perchlorate du tris-(d,1-propylènediamine) Ni^{II} et l'acétone sous l'influence de la lumière ultraviolette. Deux isomères cycliques de couleur jaune et orange sont obtenus dans lesquelles les deux doubles liaisons se trouvent en position 1,7, tandis que les atomes asymétriques C de la (+)pn sont de la même configuration (forme racémique) dans le produit jaune, soit de configuration énantiomère (forme meso) dans le produit orange. En utilisant alors une forme optiquement active de la



rac (xvii)



rac (xviii)

meso(xix)

Figure 11

propylènediamine seule l'isomère jaune devrait être obtenu. J. Ito et J. Fujita ont publié récemment un travail concernant cette réaction indiquant la formation d'un produit violet contenant une tétramine linéaire, à côté de la forme cyclique. La réaction était effectuée dans ce cas sans exposition à la lumière UV. [22]

III.1. Préparation

Le produit de départ le $[\text{Ni} (\text{R} (-)\text{pn})_3] (\text{ClO}_4)_2$ a été préparé en ajoutant une solution aqueuse de 10 g de R(-)pn (0,148 mole) dans une solution aqueuse concentrée de 11,3 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,047 mole) à froid. Le complexe est précipité en ajoutant du perchlorate de sodium à ce mélange. Il est filtré et lavé avec une solution concentrée de NaClO_4 , puis avec EtOH puis séché dans l'étuve pendant une nuit.

Rendement : 22 g 97,4 %

8,7 g (0,061 mole) du complexe séché sont dissous dans 217 ml d'acétone, et on laisse réagir pendant deux semaines à température ambiante. Le précipité qui se forme est filtré, lavé à l'acétone et séché dans l'étuve. Il contient les deux formes (XXa) et (XXI) (figure 12), dont (XXa) représente le complexe violet de perchlorate de (diamino-1,9-pentaméthyle-1,4,6,6,9-diazanona-3,7-ene-3) (propylènediamine) Ni^{II} et (XXI), le complexe macrocyclique le perchlorate de (octaméthyle-3,5,7,7,10,12,14,14-tetra-aza-1,4,8,11-tetradecadiène-4,11) nickel (II).

Le filtrat est évaporé presque à sec en faisant passer un courant d'air à travers la solution. Le précipité est repris dans un peu d'acétone et filtré. On le lave ensuite

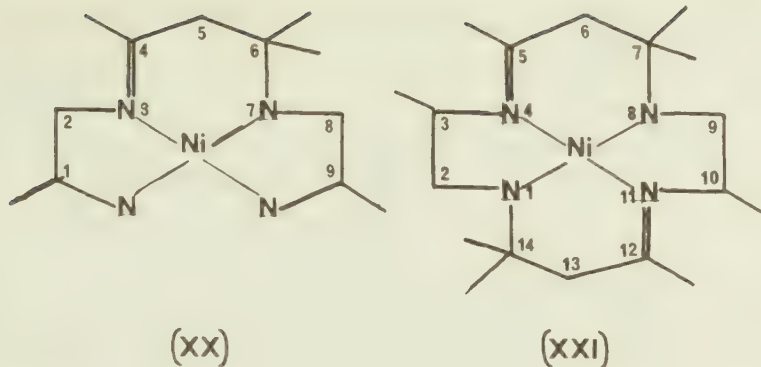


Figure 12 Numération des complexes

XX (diamino-1,9-pentaméthyle-1,4,6,6,9-diazanona-3,7-ene-3) Ni^{II}

XXI (octaméthyle-3,5,7,7,10,12,14,14-tetraaza-1,4,8,11-tetradécadiene-4,11) Ni^{II}

XXa [Ni(dpdene)(pn)]²⁺

XXb [Ni(dpdene)(en)]²⁺

à l'acétone et on sèche. Les deux fractions sont réunies.

Rendement : 7,4 g 85 %

III.2. Séparation des complexes obtenus

Une solution très diluée de 5 g du mélange est alors introduite dans une colonne d'échangeur de cations (Dowex 50x8, 200-400 mesh, forme Na⁺, 15 cm, 200 ml). Par un lavage à l'eau déminéralisée on élimine le D(-)pn contenu comme

ligand secondaire dans le complexe (XXa) . Au moment où les eaux de lavage ne montrent plus de réaction alcaline et plus de pouvoir rotatoire, on élue avec une solution de chlorure de sodium (25g/l). Lors de cette élution deux bandes se forment, qui sont récupérées séparément, et les fractions sont réduites à un petit volume. Le NaCl cristallisé est enlevé par filtration et les filtrats saturés avec perchlorate de sodium. $[\text{Ni-Me8- [14]} - \text{diène-N4}] 2\text{ClO}_4^-$, contenu dans la première fraction, précipite instantanément, tandis que $[\text{Ni(dpdene)}] (\text{ClO}_4)_2$ de la deuxième fraction ne précipite qu'après addition d'un équivalent d'éthylènediamine, sous forme de $[\text{Ni(dpdene)(en)}] (\text{ClO}_4)_2$. Les deux précipités sont filtrés, séchés et pesés. Les quantités obtenues indiquent que les deux produits se sont formés dans un rapport un à un, correspondant au rapport obtenu par Saito et coll [22].

Par la suite nous avons essayé d'augmenter le rendement de $[\text{Ni(dpdene)(en)}] (\text{ClO}_4)_2$ en modifiant les conditions de réaction. Comme les essais le montraient ce rendement dépend de la température et d'autre part de la durée de la réaction. Ainsi en chauffant le mélange réactionnel pendant quatre heures une première fraction contenant 85,5 % de (XXa) est obtenue. Une deuxième fraction, isolée après 24 heures contenait encore 69,8 % de (XXa) . Dans le tableau 3 les résultats de quelques essais sont indiqués.

METHODE	RAPPORT	
	complexe violet	jaune
1. laisser reposer 15 jours dans un erlenmeyer fermé	50 %	50 %
2. chauffé à reflux 1° fraction après 4 heures	85 %	15 %
3. chauffé à reflux 2° fraction après 24 heures	70 %	30 %
4. lente évaporation barboter de l'air	56 %	44 %

Tableau 3

III.3. Purification

Le complexe violet $[\text{Ni}(\text{dpdne})(\text{en})](\text{ClO}_4^-)_2$ est dissous dans de l'eau et la solution introduite dans une petite colonne remplie d'un échangeur de cations. On lave à l'eau jusqu'à ce que l'éluat ne montre plus de réaction alcaline. Ainsi toute l'éthylènediamine est éliminée et on déplace ensuite le complexe avec une solution de NaCl (50g/l). On évapore la fraction jaune à un petit volume, on filtre le NaCl précipité, ajoute un même volume d'EtOH au filtrat et on filtre de nouveau. Cette opération est

répétée afin d'éliminer le plus de NaCl possible. La solution est finalement évaporée à sec, le produit repris dans un volume minimum d'eau et passé par une colonne Sephadex G15. Après adjonction de deux équivalents de perchlorate de sodium, on laisse cristalliser. Les cristaux jaunes sont filtrés et séchés.

Valeurs CHN

Calculées : C 27,6 % H 6,1 % N 10,75 %

Trouvées : C 27,15% H 5,35% N 10,85 %

Le produit cyclique (XXI) est simplement repris dans un peu d'eau chaude et laissé cristalliser.

Calculées : C 37,62% H 6,39% N 9,4 %

Trouvées : C 38,2 % H 6,37% N 9,9 %

III.4. Description des produits

Dissous dans l'eau, le produit $[\text{Ni}(\text{dpdne})(\text{L})](\text{ClO}_4)_2$ (Violet, XXa, XXb) donne une solution de couleur jaune dont le spectre d'absorption est identique par rapport à celui obtenu pour le produit cristallisé en l'absence d'une diamine, $[\text{Ni}(\text{dpdne})](\text{ClO}_4)_2$ (figure 13). Dans la région du visible le spectre du complexe macrocyclique (XXI) n'est que peu différent et les spectres de ces deux produits sont typiques pour des composés planaires présentant un chromophore (NiN_4) .

Dans le domaine UV pourtant la bande de forte intensité située à 265 - 280 nm attribuée au groupe -C=N [23] montre un coefficient d'absorption molaire deux fois plus grand pour $[\text{Ni-Me}_8\text{-[14]-diene-N}_4]^{2+}$ que pour $[\text{Ni(dpene)}]^{2+}$, ceci correspond au nombre de groupes -C=N présent dans les deux molécules.

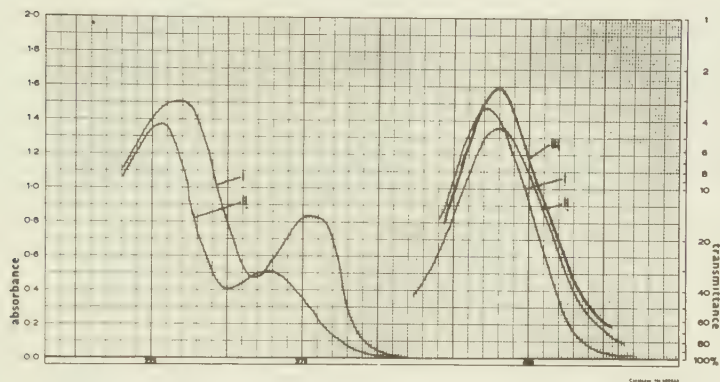
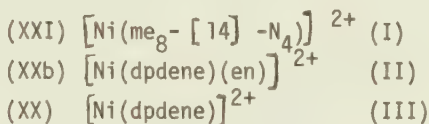


Figure 13 Spectre d'absorption de



J. Fujita et H. Ito [22b] ont comparé les spectres AB et CD de $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{-H}_{36}\text{N}_4(\text{q-pn}))]^{2+}$ (XXa) avec ceux de $[\text{Ni}(\text{q-pn})_3]^{2+}$ dans l'acétonitrile donnant des solutions violettes (figure 14). L'analogie de ces spectres indique que $[\text{Ni}(\text{dpene})(\text{q-pn})]^{2+}$ existe essentiellement sous forme octaédrique dans l'acétonitrile. La présence de ces deux types de structures et la possibilité de reprécipiter le $[\text{Ni}(\text{dpene})]^{2+}$ avec éthylènediamine (ou pn) à partir d'une solution aqueuse permettent de conclure à la présence de l'équilibre suivant (2).

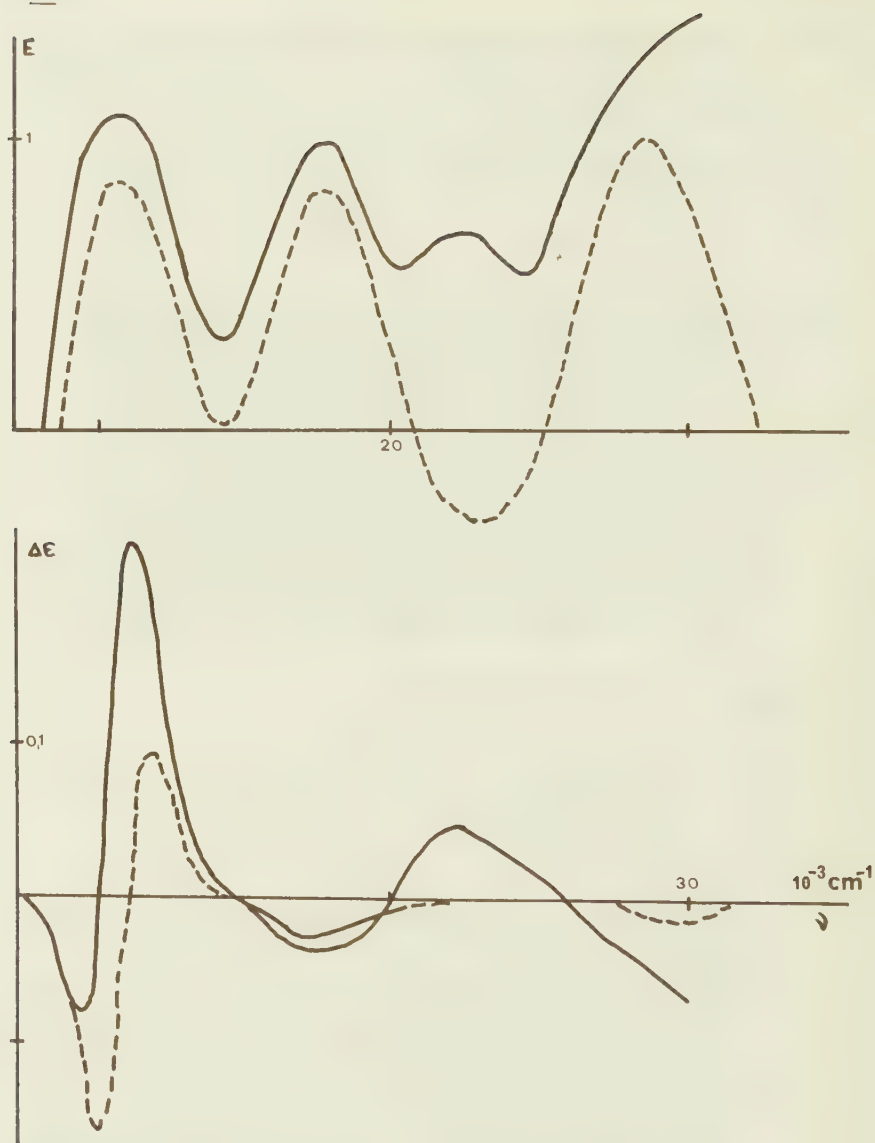
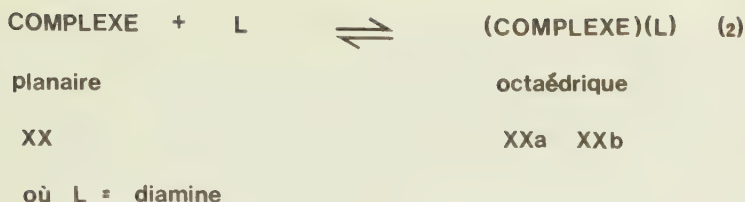


Figure 14 Spectre d'absorption et de dichroïsme circulaire de (XXa) et $[Ni(1-pn)_3]^{2+}$ tiré de la communication privée de K. Saito [22] .



Les spectres infrarouge des produits XX et XXb (figures 15, 16 et 17) se ressemblent fortement et ne permettent pas de distinguer entre les deux complexes. Le spectre de (XXI) (figure 18) est différent dans le sens que la forte bande de déformation (δ) -NH_2 dans la région de 1600 cm^{-1} n'existe pas; par contre la bande de vibration de valence (ν) à 1653 cm^{-1} due à la double liaison $\text{C}=\text{N}$ est bien visible. Ces résultats sont réunis dans le tableau 6.

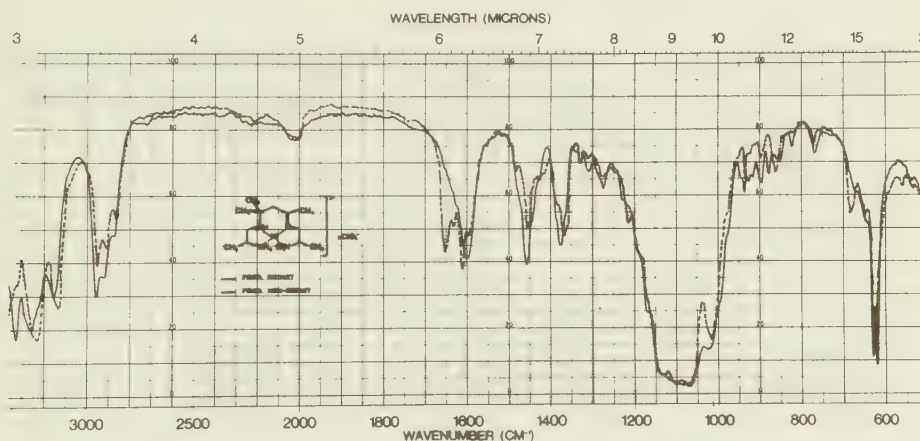


Figure 15 Spectre d'infrarouge de
 $[\text{Ni}(\text{dpdene})](\text{ClO}_4)_2$ ---- et
 $[\text{Ni}(\text{dpd})](\text{ClO}_4)_2$ —

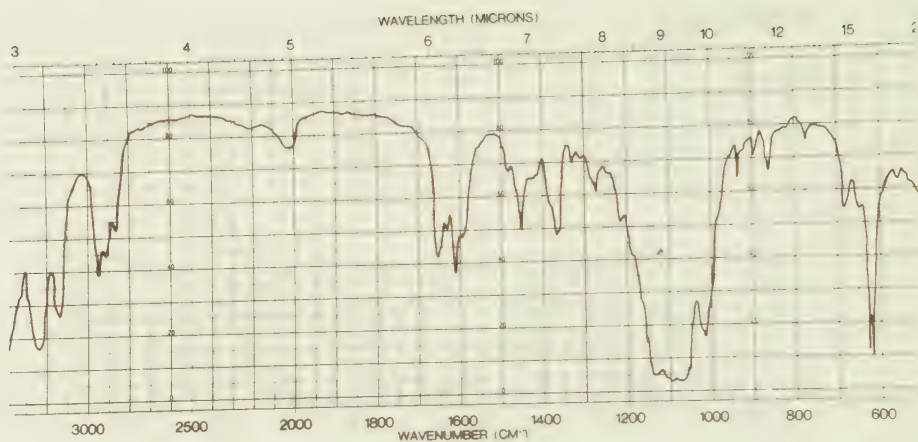


Figure 16 Spectre IR de
 $[\text{Ni}(\text{dpdene})(\text{en})]^{2+}$

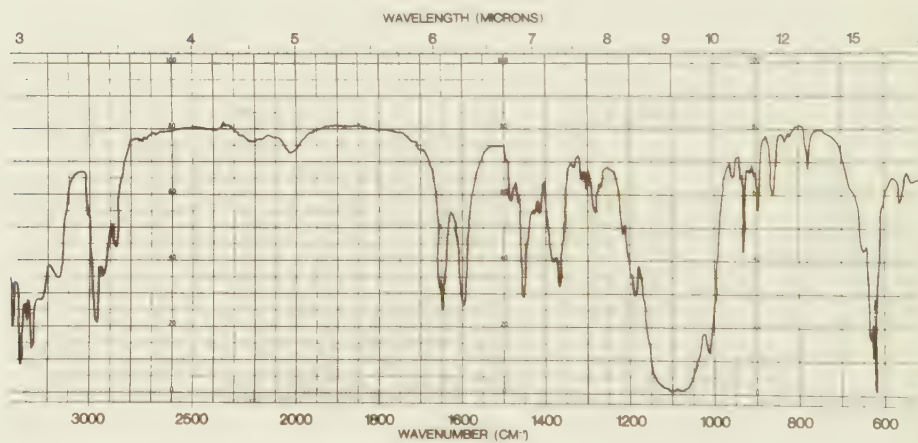


Figure 17 Spectre IR de
 $[\text{Ni}(\text{dpdene})(\text{pn})]^{2+}$

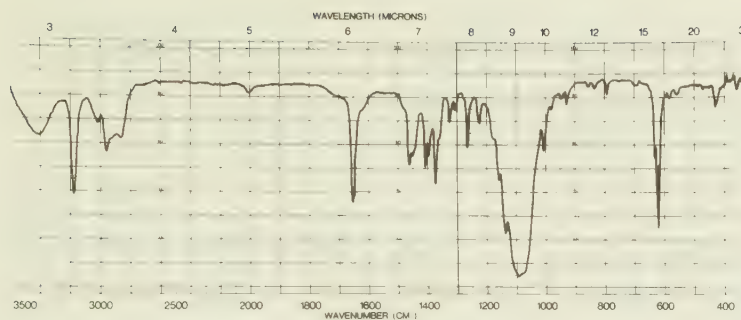


Figure 18 Spectre IR de
 $[\text{Ni}(\text{Me}_8-14\text{-diene-N}_4)]^{2+}$

Avec ces spectres IR J.Fujita a comparé en plus celui de $[\text{Ni}(\text{I-pn})_3]^{2+}$ où les bandes de vibration (ν) -C=N dans la région de 1650 cm^{-1} sont absentes et les bandes de déformation de -NH_2 situées à 1603 et 1585 cm^{-1} (tableau 4)

complexe	$\nu_{\text{C=N}}$	δ_{NH_2}
macrocycle	1653	-
linéaire	1653	1603
tris(I-pn)	-	1603, 1585

Tableau 4 Bandes importantes des spectres IR dans la région de 1600 cm^{-1} , (en cm^{-1})

La position des groupes méthyles dans les cycles à cinq membres dans les complexes (XX) et (XXI) peut être déduite du mécanisme réactionnel proposé par N.F. Curtis pour la formation de ces composés [24]

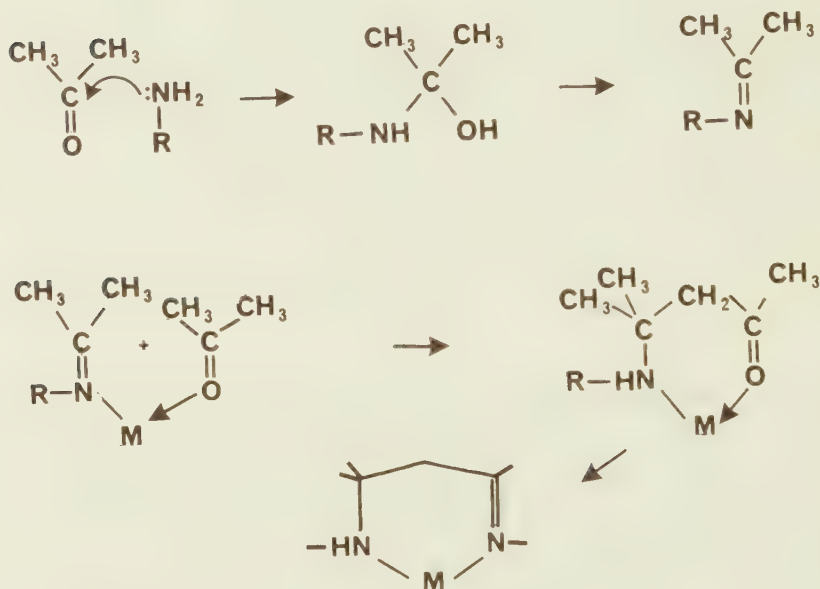


Figure 19 Mécanisme réactionnel proposé par N.F. Curtis.

Le fait que $[\text{Ni}(\text{diaminobutane-2,3})_3](\text{ClO}_4)_2$ ne donne aucune réaction avec l'acétone est expliqué par un empêchement stérique du groupe R_1 avec les deux groupes méthyles géminaux dans le cycle à six membres. Ainsi le groupe méthyle de la propylènediamine doit se trouver à la place de R_2 dans le produit intermédiaire (XXII) (figure 20).

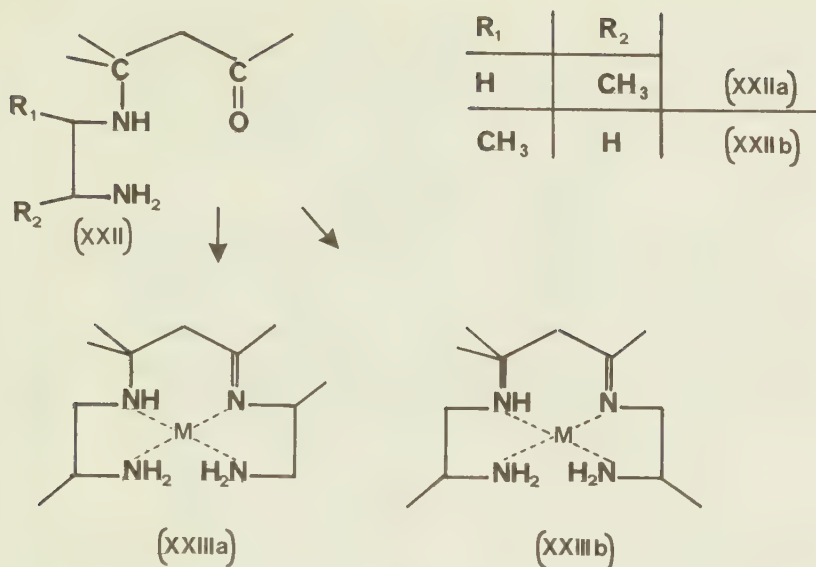


Figure 20 Possibilités de condensation des produits intermédiaires.

Cet intermédiaire (XXII a) peut réagir avec une deuxième molécule de propylènediamine produisant les deux complexes (XXIIIa) et (XXIIIb). La structure de XXIIIa permet une condensation supplémentaire aboutissant finalement au produit macrocyclique (XXI). Cette possibilité pourtant fait défaut pour la réaction entre (XXIIIb) et l'acétone pour les mêmes raisons stériques mentionnées précédemment. Ainsi les deux groupes méthyles doivent occuper les positions 1,9 dans $[\text{Ni}(\text{dpdne})]^{2+}$.

Une analyse structurale par diffraction aux rayons-X du produit macrocyclique Me₈-(14)-diene-N₄ a été effectuée récemment par N.F. Curtis [26]. La configuration absolue du complexe est représentée dans la figure 21, montrant

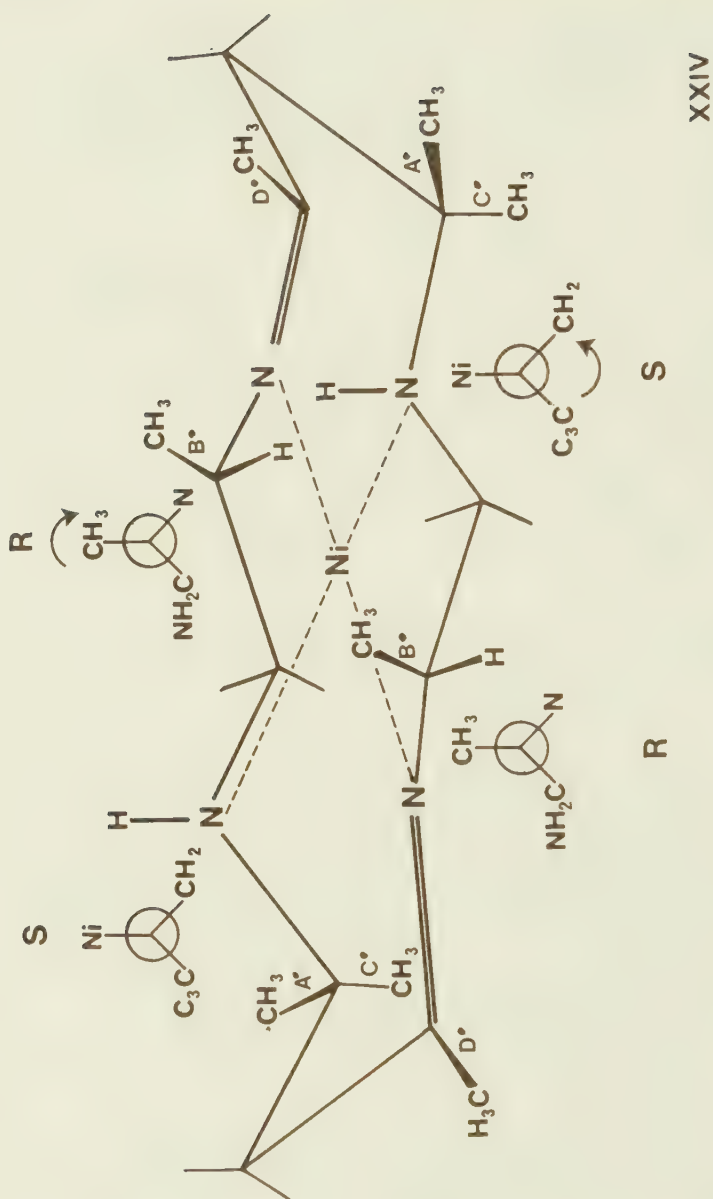


Figure 21 Configuration absolue du macrocycle $[\text{Ni}(\text{Me}_g - 14\text{-diene-N})_2]^{2+}$

que les groupes méthyles à la position 3,10 (B') prennent une position "axiale" et les protons C-H et N-H (positions 1,3 et 8,10) sont situés de côté opposé par rapport au plan de la molécule.

La position "axiale" paraît possible dans ce composé étant donné que la différence entre une position axiale et équatoriale est relativement petite pour un atome de carbone voisin d'un azote d'hybridation sp^2 . Par comparaison des spectres CD, ORD et RMN de (XXIV), et du complexe formé avec le ligand linéaire (XXV) (figure 22) il est possible

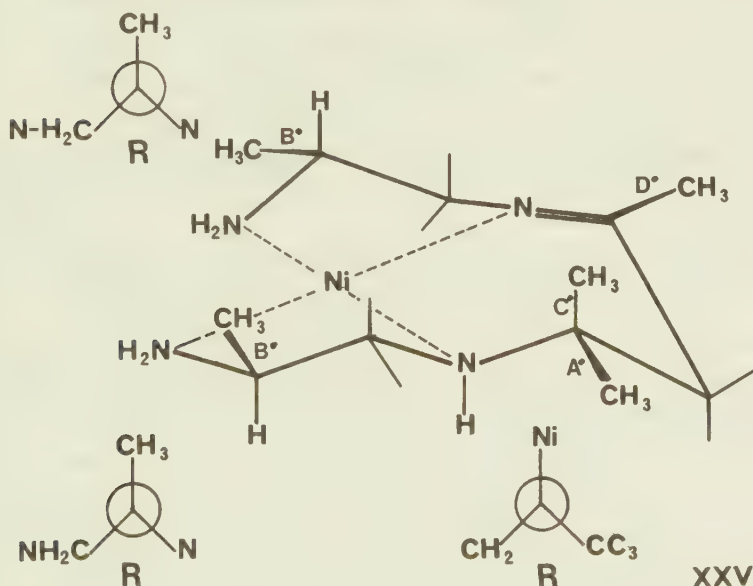


Figure 22 Configuration absolue de $[Ni(dpdene)]^{2+}$

La signification X' des liaisons se réfère au tableau 5.

de faire une proposition relative à la configuration absolue de ce dernier. Lors de la coordination de ligands substitués formant des cycles de chélation à cinq ou à six membres, les substituants cherchent à occuper de préférence une position équatoriale [27] .

Pour (XXV) les substituants en question se trouvent sur un atome de carbone voisin d'un azote d'hybridation sp^3 et devraient par conséquent se situer dans une position équatoriale. Par le fait que dans notre produit la configuration absolue des carbones asymétriques est donnée (R,R) cela impliquerait un changement de la conformation des cycles à cinq membres et surtout de la configuration de l'azote secondaire de S dans (XXIV) en R dans (XXV). Les courbes ORD et CD confirment cette hypothèse par leur caractère énantiomère en ce qui concerne la bande de longueur d'onde la plus élevée (figure 23 et 24).

Les positions des différents substituants peuvent également être déduites des spectres RMN. Ainsi N.F. Curtis compare le spectre de (XXIV) avec le produit où $B' = -H$ et signale l'apparition d'un doublet à 1,48/1,59 ppm pour les deux groupes méthyles (B') "axial". Le spectre RMN de (XXV) (figure 25) montre les bandes pour les substituants A', C', D' , avec une intensité correspondante à un seul groupe méthyle chacune. Les deux groupes méthyles dans la position B' apparaissent comme doublet à 1,18 / 1,28 ppm se situant ainsi approximativement à la même place que le singulet du groupe méthyle A' (équatorial) (tableau 5).

En admettant une structure cis- β pour le complexe octaédrique formé avec une diamine, deux diastéréoisomères (Δ et Λ) sont possibles.

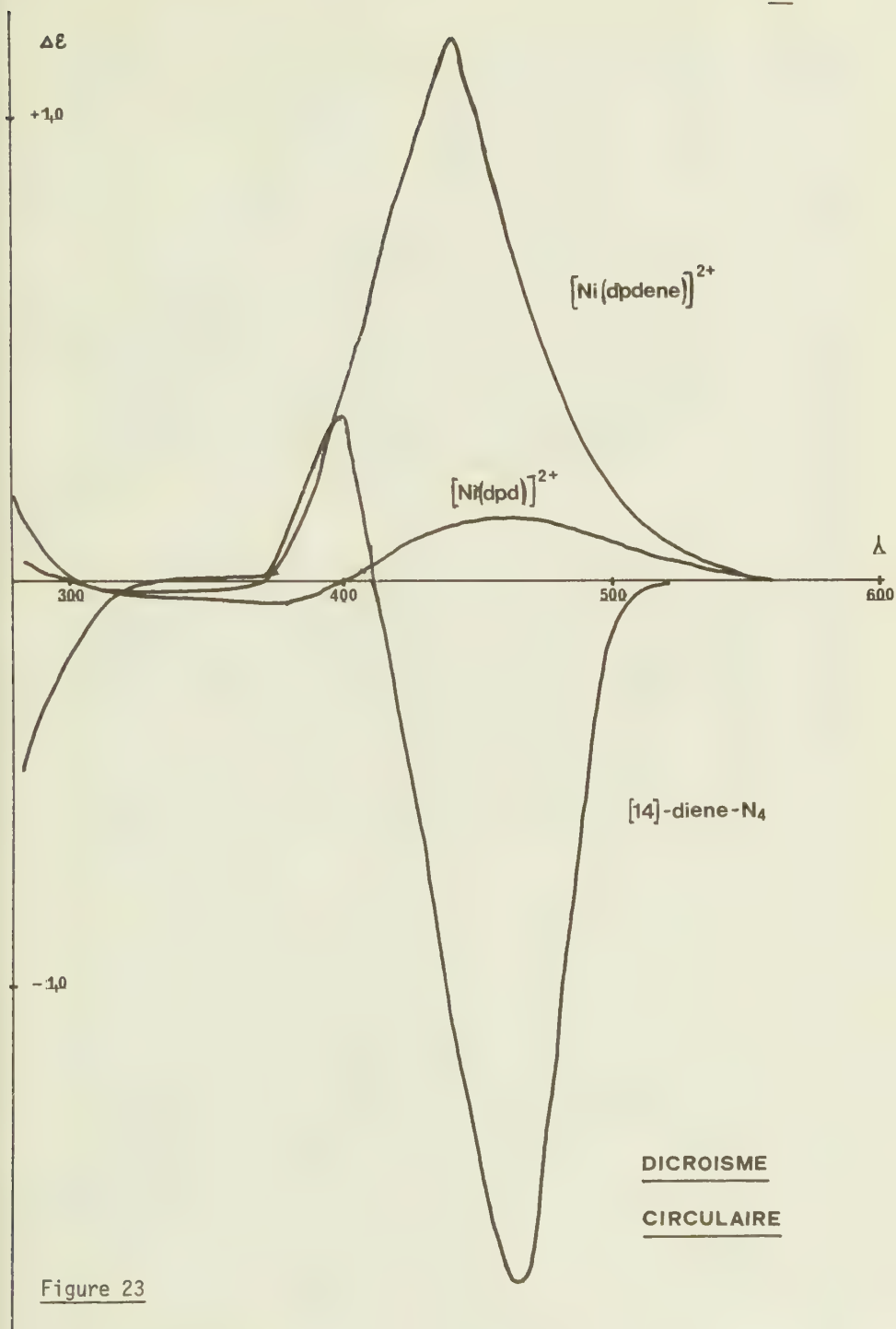


Figure 23

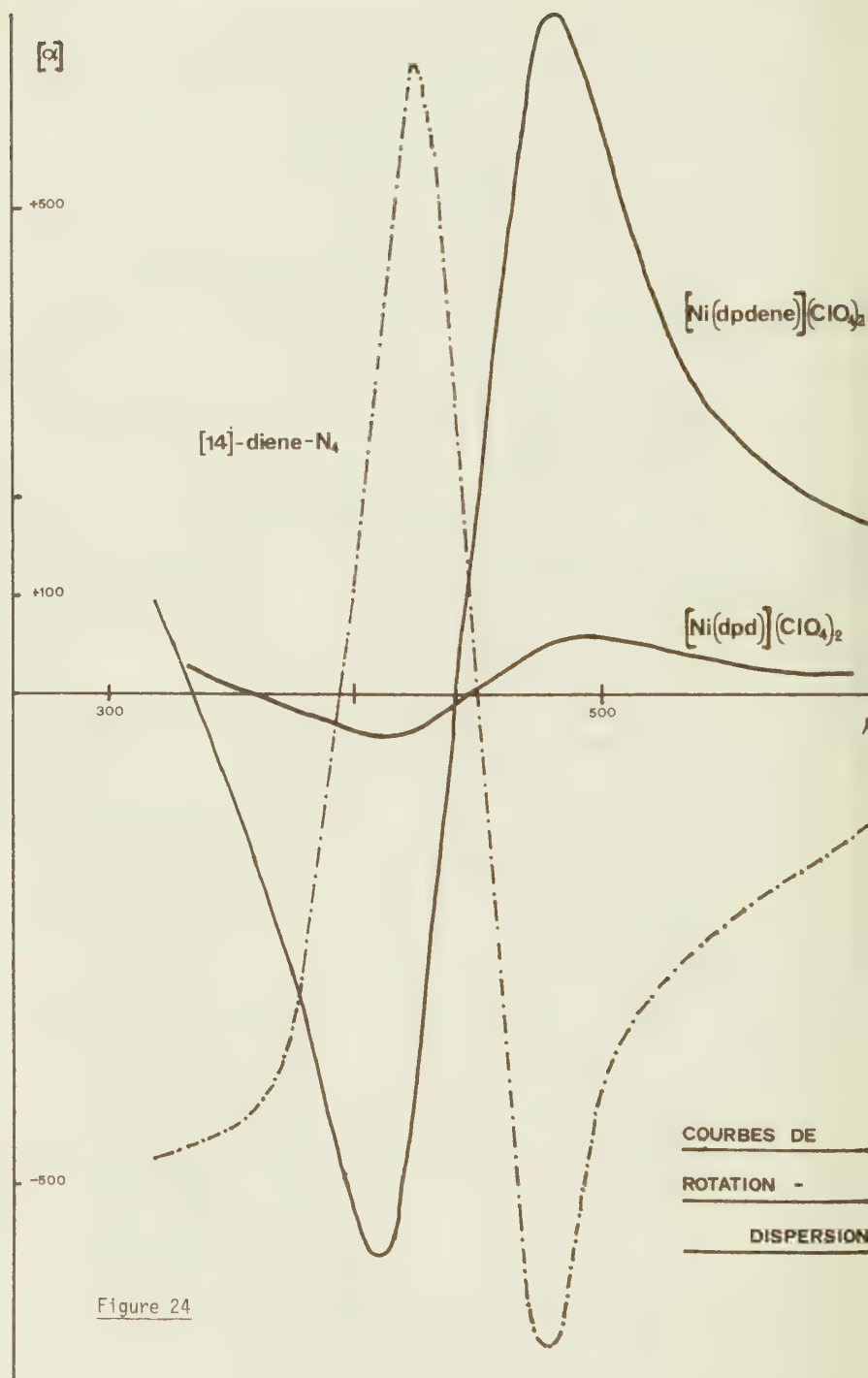


Figure 24

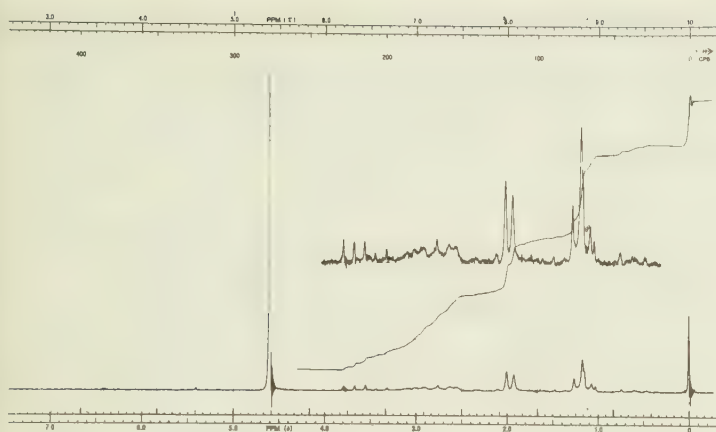


Figure 25 Spectre RMN de $[\text{Ni}(\text{dpdene})]^{2+}$

CARBONE*	$\text{Ni}(\text{dpdene})^{2+}$	$\text{Ni-Me}_8\text{-[14]-N}_4]^{2+}$	$\text{Ni-Me}_6\text{-[14]-N}_4]^{2+}$
A	1,20	1,18	1,25
B	1,18/1,28	1,48/1,59	—
C	1,95	2,13	2,02
D	2,02	2,20	2,17

Tableau 5 Déplacement chimique dans les RMN des groupes méthyles (en ppm)

* Les positions des carbones sont indiquées dans les figures 21 et 22.

Sur la base de l'analyse du spectre CD de $[\text{Ni}(\text{dpdne})(\text{1-pn})]^{2+}$ dans acétonitrile comme solvant avec $[\text{Ni}(\text{1-pn})_3]^{2+}$ (figure 14) H.Ito et J. Fujita conclurent à une structure Δ -exo-cis- β représentée dans la figure 26.

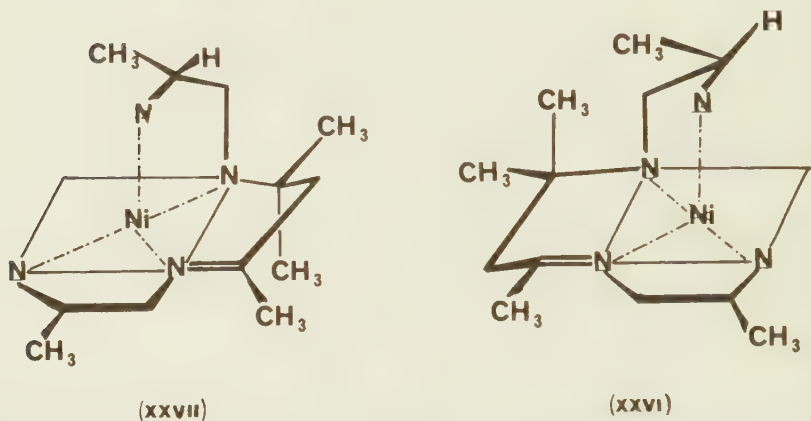


Figure 26 Configurations de $[\text{Ni}(\text{dpene})(\text{L})]^{2+}$
où L = ligand bidenté

(XXVI) endo- Δ -cis- β *

(XXVII) exo- Δ -cis- β

*/ J. Fujita : endo- Δ -cis ($\Delta = \text{L}$)

règles UPAC, utilisées à cette place ($\Delta = \text{D}$)

Dans cette structure le groupe méthyle occupe une position désignée "exo", position favorable par rapport au cycle de chélation à six membres, favorable également par la position équatoriale du groupe méthyle.

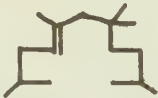
PRO- DUIT MÉ- THODE						
CD	441	+ 1,49	453	+ 0,126	456	- 1,77
	335	0	382	- 0,040	398	+ 0,40
	258	+ 1,40			288	- 4,24
	λ	$\Delta\epsilon$	λ	$\Delta\epsilon$	λ	$\Delta\epsilon$
ORD	481	+ 686°	490	+ 53°	478	- 659°
	408	- 569°	410	- 45°	426	+ 637°
	λ	$[\alpha]$	λ	$[\alpha]$	λ	$[\alpha]$
AB	440	76	432	57	422	98
	225	~2000	230	~6720	230	~5250
	λ	Σ	λ	Σ	λ	Σ
	265	>C=N			230	>C=N
IR	1652	>C=N		>C=N	1653	>C=N
	1605	-NH ₂	1598	-NH ₂		-NH ₂
	cm ⁻¹		cm ⁻¹		cm ⁻¹	

Tableau 6

IV. REDUCTION SELECTIVE DE $[\text{Ni}(\text{dpdne})]^{2+} (\text{C}_{10}_4)_2$

Lors de l'hydrogénation de $[\text{Ni}(\text{dpdne})]^{2+}$ (XX) un nouvel atome de carbone asymétrique (C-4) apparaît dans le ligand permettant ainsi la formation de deux diastéréoisomères. En admettant que la configuration absolue de l'atome d'azote voisin (N-3) est déterminée par celle du carbone (C-4), comme cela a été trouvé pour d'autres exemples [28], seuls deux diastéréoisomères existent également pour le complexe planaire. Il s'agissait donc de savoir, si l'hydrogénation catalytique fournit une seule ou un mélange des deux formes.

Une chromatographie du produit réduit sur Sephadex G-15, permet en effet dans certains cas d'obtenir deux bandes jaunes dont les spectres UV correspondent à des produits réduits (Figure 27)

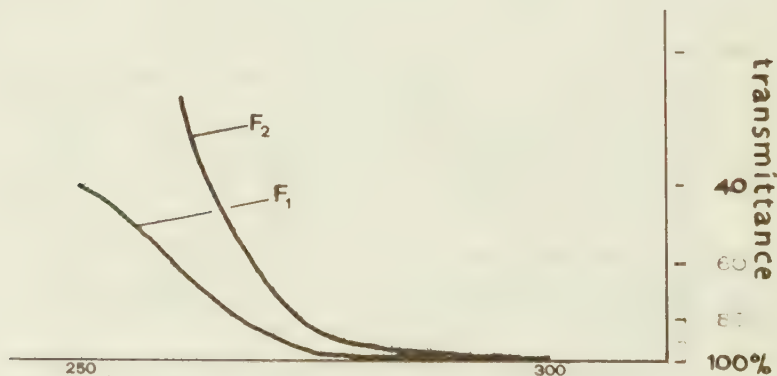


Figure 27 Spectre UV des deux bandes d'élution de $[\text{Ni}(\text{dpd})]^{2+}$

Nous avons par la suite effectué cette réaction sous différentes conditions en déterminant chaque fois le rapport des produits. Un exemple typique est décrit ci-après :

2 g du complexe violet ($[\text{Ni}(\text{dpdne})(\text{en})] (\text{ClO}_4)_2$) sont dissouts dans 250 ml d'eau et réduits à 50°C avec PtO_2 comme catalyseur et sous une pression d'hydrogène de 4,5 atm. Le déroulement de la réaction est contrôlé par mesure spectrophotométrique de la bande d'absorption du groupe $-\text{C}=\text{N}-$ à 265 nm (figure 28).

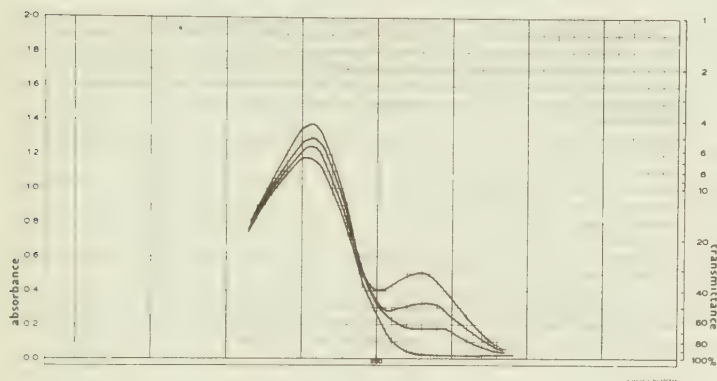


Figure 28 Spectre UV de la réduction successive de $[\text{Ni}(\text{dpene})]^{2+}$, contrôlée toutes les 24 heures

Après disparition complète de cette bande - environ trois jours - (figure 29) le catalyseur est filtré et le filtrat est concentré

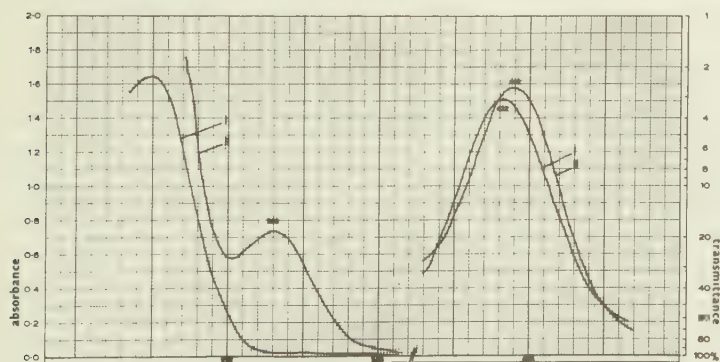


Figure 29 Spectre UV et visible de $[\text{Ni}(\text{dpene})]^{2+}$ en comparaison avec le produit réduit $[\text{Ni}(\text{dpd})]^{2+}$

à un volume d'environ 40 ml. La solution obtenue est divisée en deux parties égales, dont la première (A) est traitée comme cela a été décrit plus haut pour le produit non-réduit, afin d'éliminer tout l'éthylènediamine qui se trouve dans la solution. La deuxième partie (B) est introduite directement dans une colonne de Sephadex G-15 et élue à l'eau. Deux bandes se développent et sont recueillies séparément. En évaporant les éluats à sec, deux produits violets sont obtenus, indiquant que la séparation n'est pas due à la présence de l'éthylènediamine. Cette conclusion est confirmée par le fait qu'une chromatographie de la partie (A), exempte d'éthylènediamine donne le même résultat. Aussi bien pour la partie (A) que pour la partie (B) le rapport des deux fractions obtenues est de 85 % : 15 %. Les deux produits peuvent être cristallisés en ajoutant la quantité nécessaire d'éthylènediamine, sous forme de $[\text{Ni}(\text{dpd})(\text{en})](\text{ClO}_4)_2$.

Rendement total 1,48 g = 75 % du rdt. théorique

Analyse : Fraction 1 (85 %)	: C : 29,6	H : 6,68	N : 15,4
Fraction 2 (15 %)	: C : 29,8	H : 6,8	N : 15,35

Calculé pour $[\text{Ni}(\text{dpd})(\text{en})](\text{ClO}_4)_2$:

C : 30,6 H : 6,95 N : 15,35

Le produit de la fraction 1 a pu être obtenu sous forme de cristaux jaunes, à partir d'une solution exempte d'éthylènediamine :

Analyse :	C : 28,0	H : 6,06	N : 12,24
-----------	----------	----------	-----------

Calculé pour $[\text{Ni}(\text{dpd})](\text{ClO}_4)_2$	: C : 29,6	H : 6,17	N : 11,5
--	------------	----------	----------

Le tableau 7 indique les résultats obtenus lors de la réduction de $[\text{Ni}(\text{dpdene})]^{2+}$ en présence de différentes quantités d'éthylènediamine et en variant le pH de la solution. Les autres conditions sont identiques à celles indiquées plus haut.

* Ni(dpðene) ²⁺	ClO ₄ ⁻	en	p.H	fraction I **	fraction II **
1	Cl ⁻	0	6,5	-	-
1	2	0	6,5	100	-
1	2	0,5	9,7	100	-
1	2	1	5,0	100	-
1	2	1	10,0	85	15
1	2	1,3	10,2	82	18
1	2	2	10,3	76	23
1	2	OH ⁻	10,3	100	-

Tableau 7 Rapport des fractions 1 et 2 obtenu des réactions en variant le pH et les quantités d'éthylène-diamine.

* Les proportions sont toutes données en équivalents

** en %

IV.1. Discussion

Sur la base de l'analyse élémentaire on peut admettre que les deux fractions obtenues contiennent des produits de composition identique et qu'il s'agit en effet des deux diastéréoisomères se distinguant par la configuration absolue du carbon C-4 et de l'azote N-3. A ce sujet il est surprenant que les spectres UV et les spectres ORD/CD (figure 30) ne sont que très peu différents, indiquant que les deux complexes doivent présenter la même chiralité en relation avec le chromophore NiN₄, c'est-à-dire que la configuration absolue des atomes coordinateurs, ainsi que la conformation des trois cycles de chélation doivent être identiques.

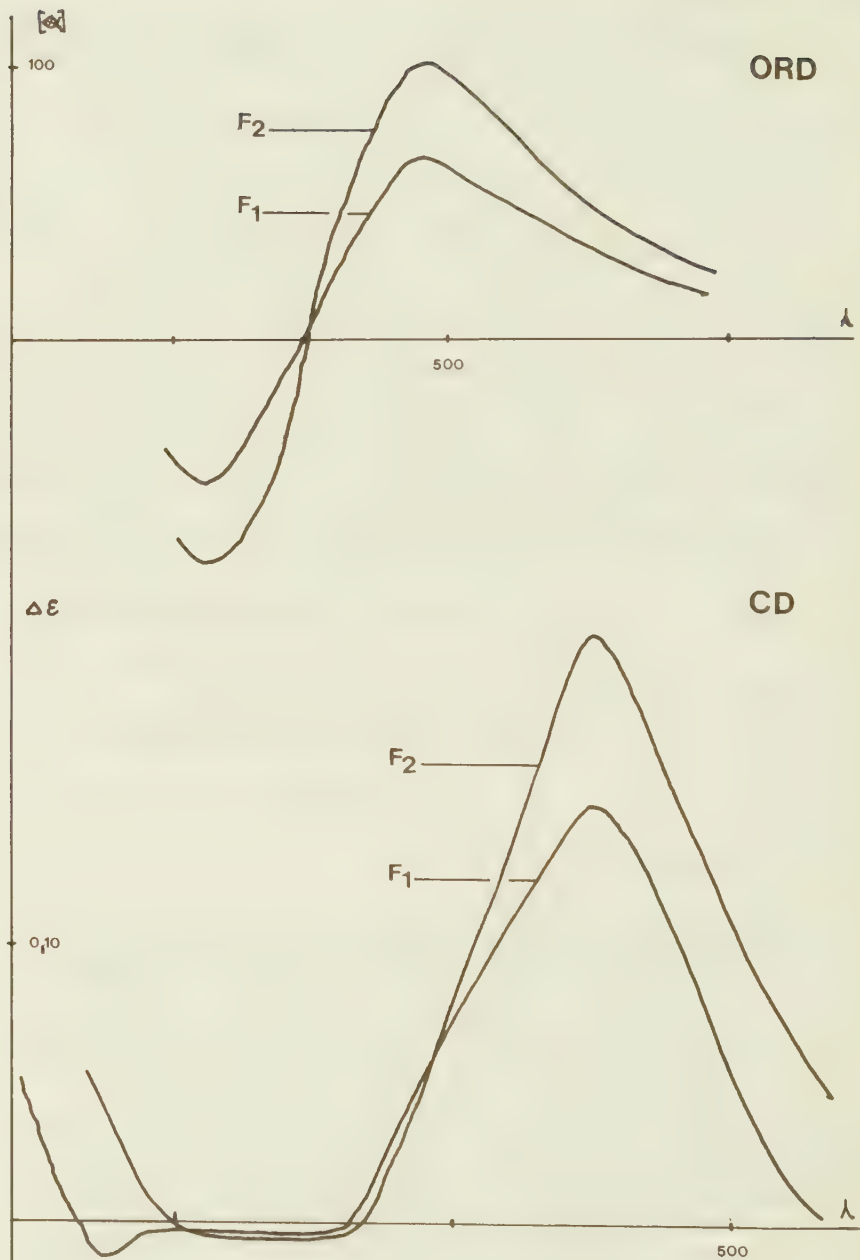


Figure 30 Spectre ORD et CD des deux fractions (F_1 et F_2) obtenus lors de la réduction.

Comme les figures 31 et 32 le montrent cela n'est possible que si les deux azotes asymétriques présentent une configuration R, S permettant au cycle à six membres une conformation chaise. En ce qui concerne les cycles à cinq membres l'un d'eux présente une conformation éclipsée cependant que l'autre se trouve dans une conformation gauche. Cela paraît raisonnable étant donné que les effets conformationnels sont plus importants pour les cycles à six que pour les cycles à cinq membres dans les complexes de polyamines [29].

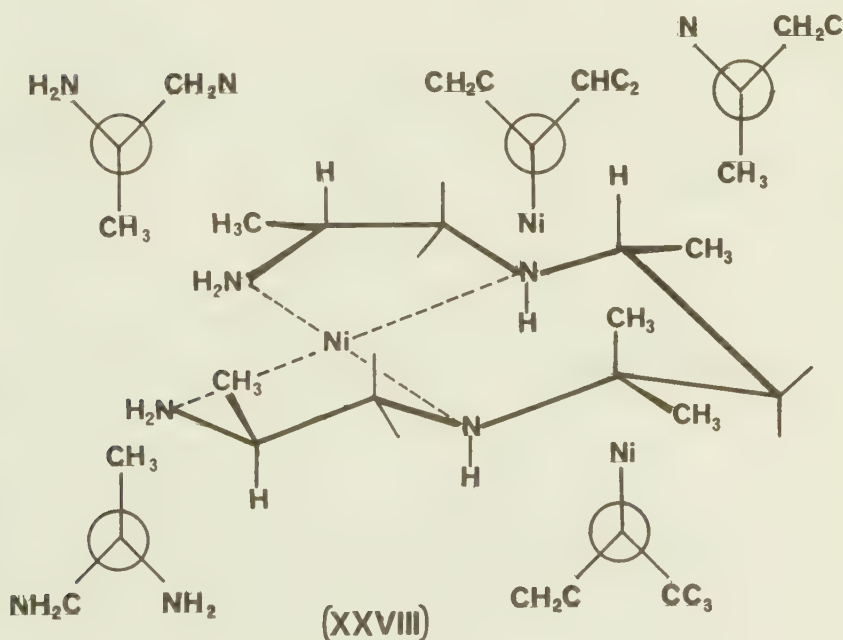


Figure 31 Configuration absolue de $[\text{Ni}-(\text{R,R,R})-(\text{dpd})]^{2+}$ (XXVIII)

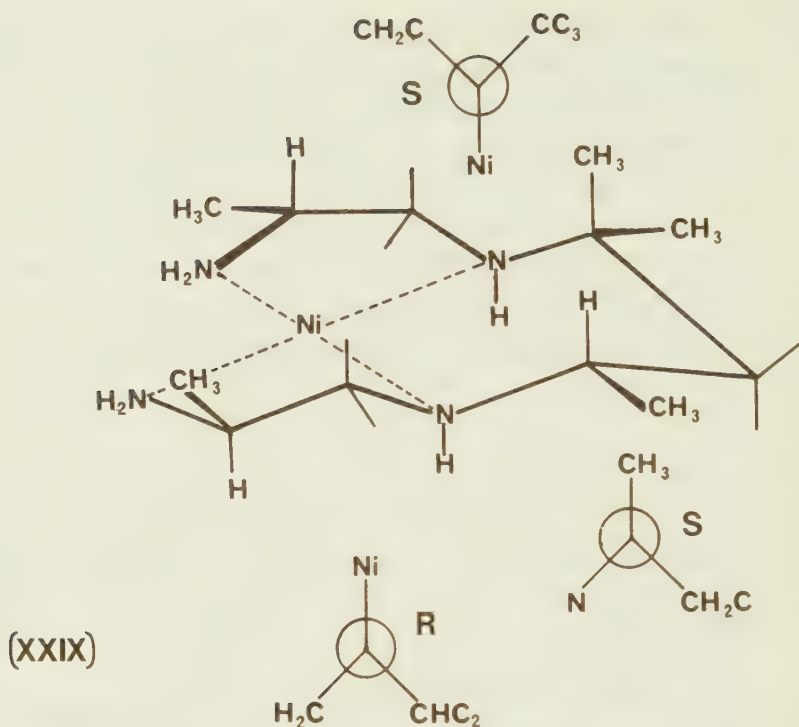


Figure 32 Configuration absolue de $[\text{Ni}-(R,S,R)\text{-(dpd)}]^{2+}$
(XXIX)

Une conformation gauche pour les deux cycles à cinq membres imposerait une conformation "twist" à celui à six membres. La seule différence existant donc dans les deux isomères est que le cycle éclipsé se trouve du côté du carbone asymétrique C-4 dans (XXVIII) cependant qu'il se trouve du côté du carbone portant les deux groupes méthyles géminaux dans (XXIX).

Comme le tableau 7 l'indique, une solution de $[\text{Ni}(\text{dpdne})]^{2+}$ ne contenant ce complexe que sous forme planaire, donne un seul des deux isomères lors de la réduction. Par analogie avec des réductions stéréosélectives de complexes macrocycliques [28] nous proposons que le produit obtenu soit de la forme XXIX (RSR). En effet cette forme est obtenue lorsque l'approche de la molécule d'hydrogène se fait du côté où aucun des substituant méthyle ne se trouve dans une position axiale. Comme un modèle permet de le voir, ce côté présente une situation stérique sensiblement plus favorable pour le contact avec le catalyseur que le côté opposé.

Suite à ces considérations et grâce aux renseignements obtenus des différentes réactions indiquées au tableau 7, l'apparition du deuxième isomère doit être liée à la présence de la forme octaédrique dans la solution.

Il semble donc que la forme octaédrique montre, de la même façon que la forme planaire, une nette différence par rapport à la possibilité d'accès pour une molécule d'hydrogène de l'un ou de l'autre côté de la double liaison. Cette hypothèse est confirmée par l'examen d'un modèle qui montre que c'est à nouveau le groupe méthyle en position axiale qui est principalement responsable de cet empêchement stérique. Néanmoins, en partant d'une configuration comme celle proposée par J. Fuijta (XXVII), l'isomère probable obtenu par hydrogénation correspond à (XXIX), donc le même qui a été proposé pour la réduction de la forme planaire (figure 33). Si l'on admet par contre que la conformation chaise du cycle à 6 membres soit énantiomère par rapport à celle dans (XXVII), l'hydrogénation doit fournir l'isomère (XXVIII).

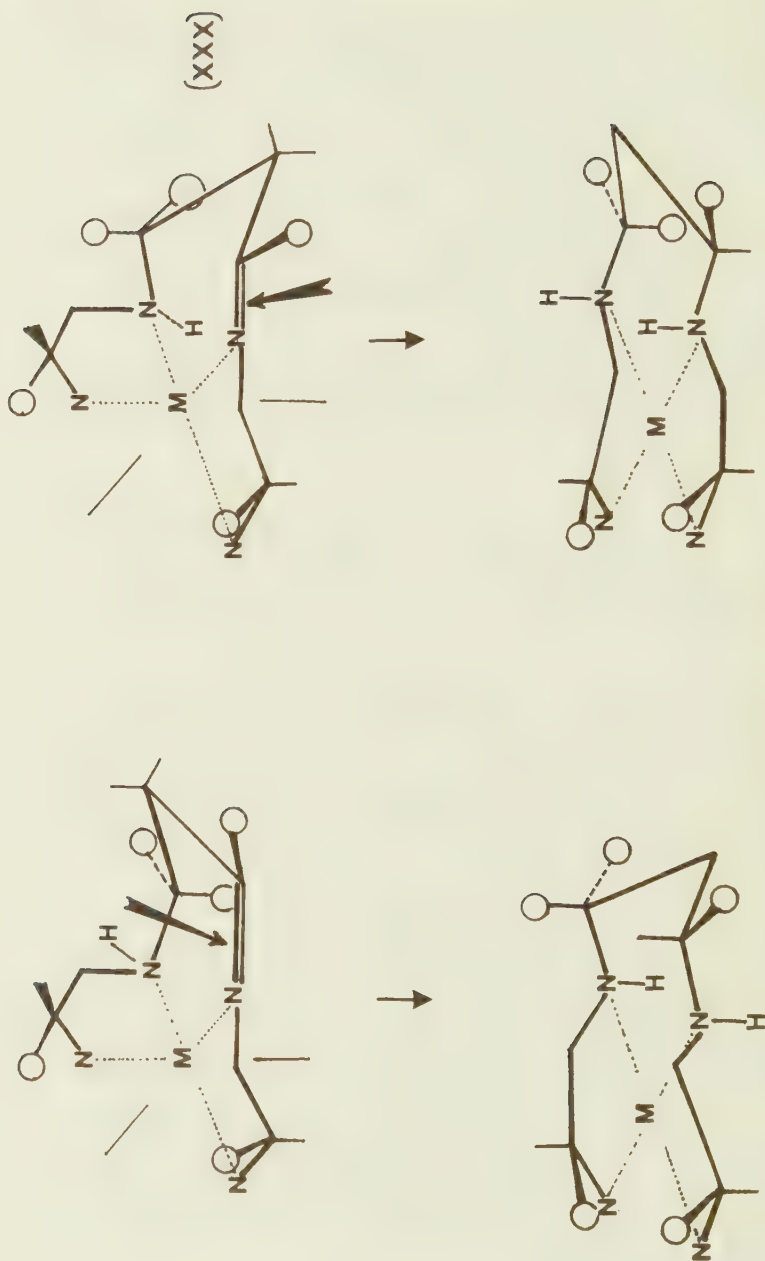


Figure 33 Configurations (R,S,R/R,R,R) obtenues lors des réductions sélectives.

Ce changement de conformation implique seulement une inversion de l'azote secondaire mais permet de maintenir les positions des substituants des cycles à cinq membres (exo, équatorial). Nous suggérons donc que la configuration du composé octaédrique corresponde à celle de la formule (XXX). Les modèles de (XXV) et de (XXX) laissent bien apparaître les différents encombrements stériques favorisant ainsi la formation de l'un ou de l'autre des isomères.

Naturellement, toutes les propositions de structure indiquées se basent sur des analogies de propriétés et de considérations théoriques et restent des hypothèses. Afin de les vérifier, une détermination de structure par diffraction de rayons-X serait nécessaire.

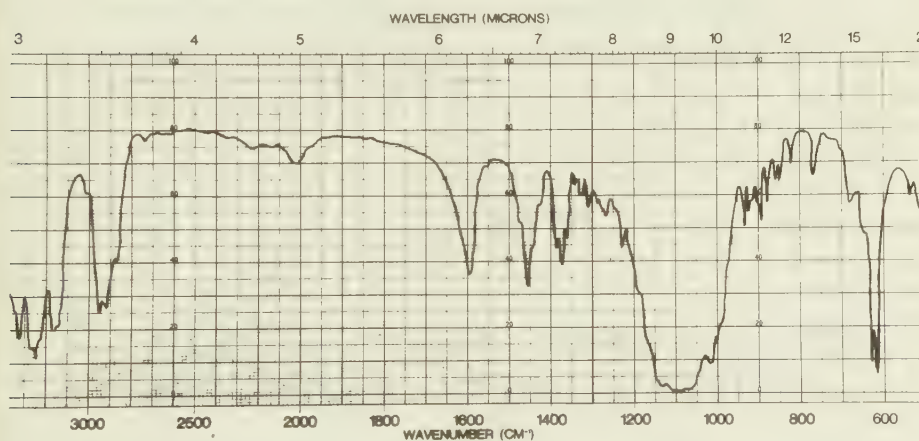


Figure 34 Spectre infrarouge de $[\text{Ni}(\text{dpd})(\text{en})](\text{ClO}_4)_2$

IV.2. Analyses

Le spectre IR du produit $[\text{Ni}(\text{dpd})(\text{en})]^{2+}$ (figure 34) montre la disparition complète de la bande de vibration à 1653 cm^{-1} .

Le spectre de résonance magnétique nucléaire (figure 35) nous montre en premier lieu l'apparition d'un nouveau doublet à 1,53 ppm dû au groupe méthyle C-4. Le déplacement chimique d'environ 0,5 ppm par rapport au produit non-réduit est en parfait accord avec les déplacements observés pour les complexes macrocycliques lors de leur réduction [30]. Par ce déplacement il ne nous reste qu'un seul singulet à environ 2,1 ppm qui est dû à un des méthyles (axiale) du C-6, le deuxième se trouvant toujours à la même place en compagnie du doublet représentant les deux méthyles des cycles à cinq membres.

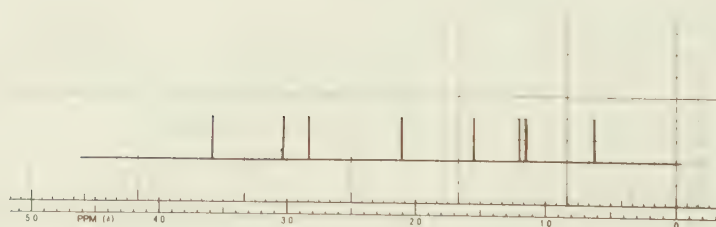


Figure 35 Positions des signaux du spectre RMN de $[\text{Ni}(\text{dpd})(\text{en})] (\text{ClO}_4)_2$

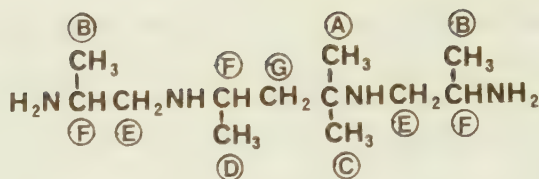
IV.3. Préparation du ligand R,S,R-diamino-1,9-pentaméthyle-
1,4,6,6,9-diaza-3,7-nonane à partir de $[\text{Ni-R,S,R-(dpd)}](\text{ClO}_4)_2$

On ajoute six équivalents de KCN (4,3 g; 6,6 mM) à une solution aqueuse concentrée du complexe $[\text{Ni-R,S,R-(dpd)}](\text{ClO}_4)_2$ (550 mg, 1,1 mM) (fraction principale de la séparation sur Séphadex G15) et on rend la solution basique avec KOH. Le ligand ainsi libéré est extrait avec un mélange d'éther isopropylique et de benzène (50:50) pendant plusieurs jours à l'aide d'un appareil Kutscher-Staudel. Le mélange des solvants organique est renouvelé de temps en temps et le pouvoir rotatoire de l'extrait est déterminé. Aussitôt que la solution extraite ne montre plus de pouvoir rotatoire, on réunit toutes les fractions et puis on évapore avec précaution au rotavapor. L'huile restante est distillée dans un four à boules sous 0,25 mm Hg à 90°C.

Rendement : 170 mg = 74 % du rdt. théorique

$$[\alpha]_D^{25} = -6,8^{\circ} \text{ (dans EtOH abs.)}$$

Le spectre RMN (figure 38) montre trois groupes de signaux, correspondant à ceux observés dans le spectre du complexe. Par rapport à ce dernier on constate la disparition du singulet aux environs de 2 ppm dû au groupe méthyle axial de la position C-6, les deux groupes méthyles de cette position deviennent équivalents dans le ligand libre. Les signaux peuvent être attribués de la façon suivante :



ref	groupe	deplacement	
A = C B D	-CH ₃ -CH ₃ -CH ₃	1,10 ppm 1,05 1,11	} I
G	-CH ₂	1,51	} II
E F	-CH ₂ NH -CH N	2,5 2,8	} III

Tableau 8 Attribution des signaux du spectre RMN (figure 36)

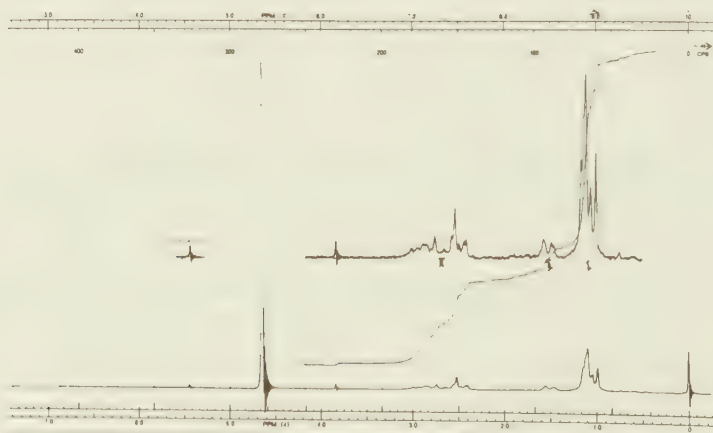
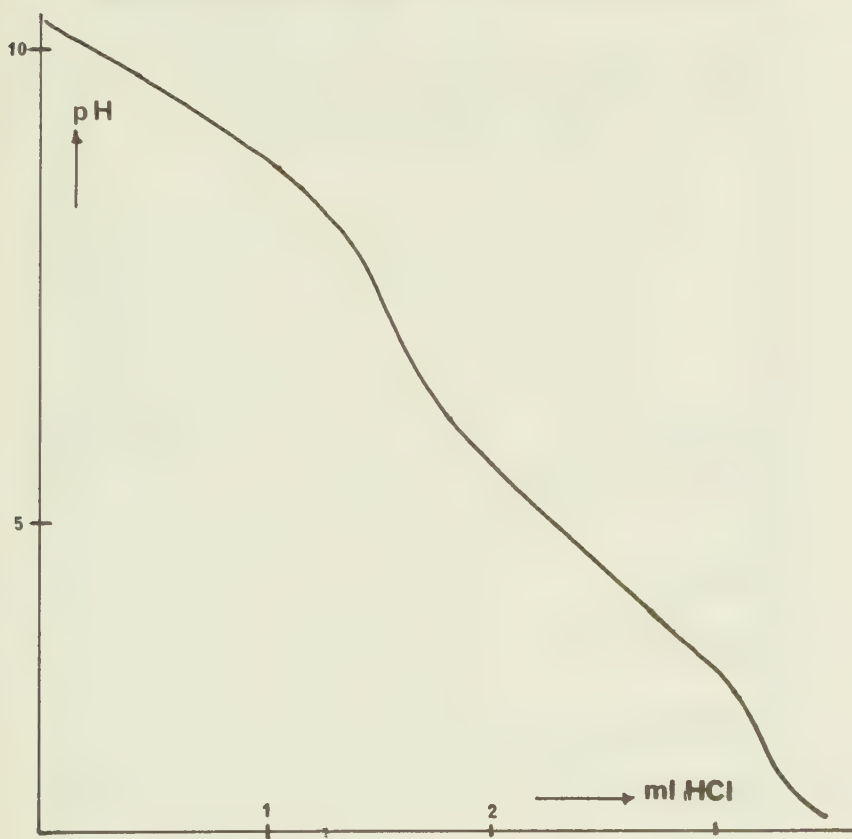


Figure 36 Spectre RMN du ligand tetradenté dpd.

La courbe de titration montre trois domaines tampon correspondant à deux, un et un proton et permet de déterminer un poids moléculaire de 266 ± 2 (calculé pour $C_{12}H_{30}N_4 \cdot 2H_2O = 266$). Le point d'équivalence entre la dissociation du premier et du deuxième proton est à peine visible (graphique 2) et la courbe de titration ne permet donc pas d'évaluer directement les valeurs $pK_{a(1)}$ et $pK_{a(2)}$. Les quatre valeurs pK_a ont ainsi été déterminées par la méthode graphique développée par G. Schwarzenbach [35] en groupant une fois la dissociation



Graphique 2 Courbe de titration du ligand dpd.
 dpd ~ 70 mg
 HCl = 0,202 M

du premier et du deuxième et une fois celle du troisième et du quatrième proton.

La précision avec laquelle ces valeurs ont pu être déterminées ($\pm 0,3$ unité pH) n'est pas suffisante pour une discussion détaillée, toujours est-il que l'ordre de grandeur se situe assez exactement dans celui des valeurs de la triséthylènetetramine.

Le ligand a été caractérisé également par spectrographie de masse (figure 37 a). Le spectre confirme le poids moléculaire trouvé par titration acidimétrique. Les fragments importants trouvés dans ce spectre sont indiqués dans le schéma de décomposition (figure b).

SPECTRE DE MASSE
LIGAND LIBRE

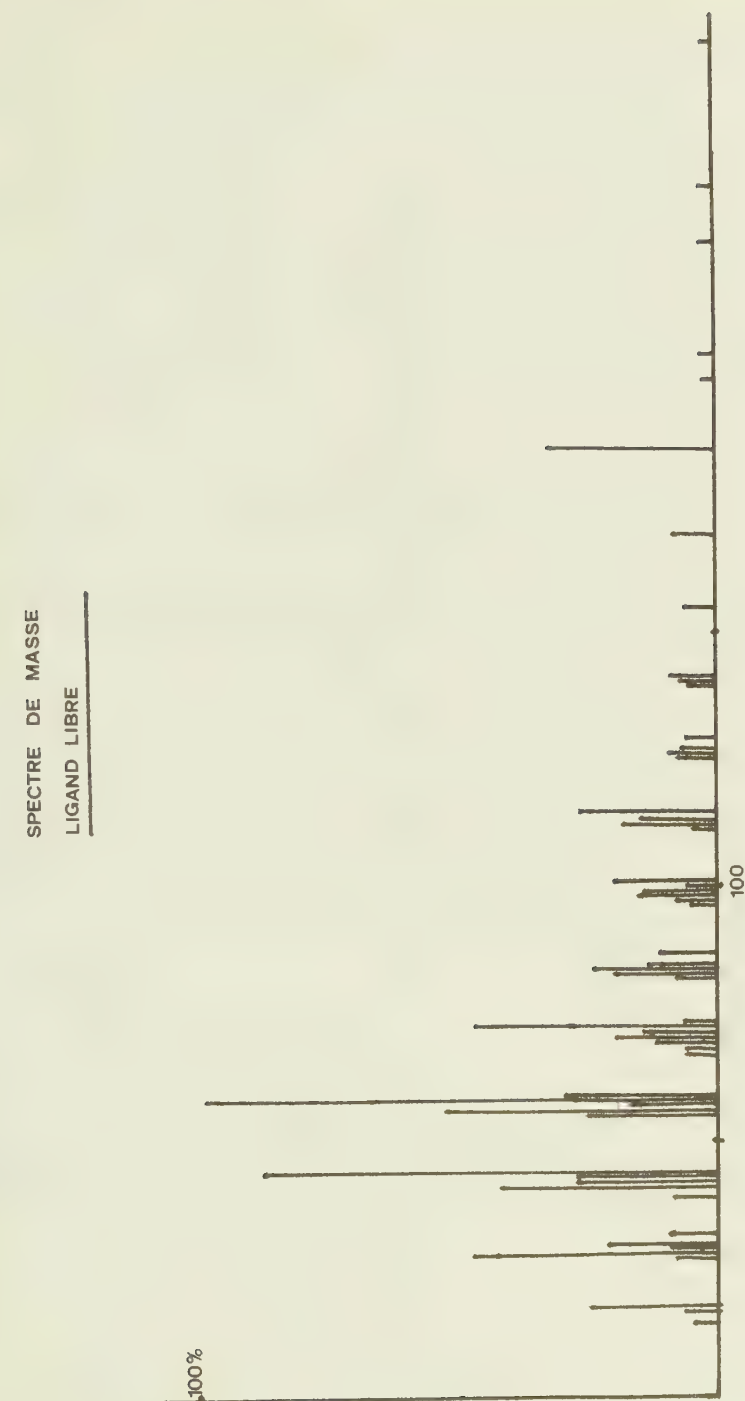


Figure 37 a

V. COORDINATION STEREOSELECTIVE DE LIGANDS BIDENTES AVEC LES COMPLEXES $[\text{Ni}(\text{dpdne})](\text{ClO}_4)_2$

Dans les chapitres II. et III. nous avons discuté les conditions qui permettent aux complexes d'une tetramine de réagir stéréosélectivement avec des ligands bidentés, dont l'une est la possibilité de réaliser une structure cis. Les complexes décrits dans les chapitres précédents se transforment facilement en une configuration cis par adjonction d'une diamine.

Pourtant les effets stéréosélectifs de complexes formés d'une tetramine et d'un ligand bidenté n'ont été étudiés que pour les complexes inertes du cobalt (III). Quelques exemples concernant des complexes labiles sont par contre connus pour des systèmes semblables [31 - 34]. Ainsi M. Leach et coll [31] ont étudié la réaction du complexe $[\text{Co}(\text{L-valine-monoacetate})]$ fixé à une résine de polystyrène avec différents acides aminés. Ils ont trouvé - à l'exception de valine - que l'énantiomère L est coordonné plus fortement. On peut observer dans ce système une augmentation de la stéréosélectivité en fonction de l'encombrement stérique des substituants des acides aminés étudiés. Sur la base de ces résultats l'ordre suivant de stéréosélectivité a été établi.



Selon ces auteurs, la sélectivité est due à l'interaction stérique entre les substituants des deux ligands dans les complexes diastéréomères. Quelques facteurs de stéréosélectivité (X) sont indiqués

dans le tableau suivant

ACIDE AMINE	α
LEUCINE	1,16
PHEN-ALA	1,12
SERINE	1,09
ALANINE	1,11

Tableau 9 Stéréosélectivité de la coordination de quelques acides aminés avec $[\text{Co}(\text{L-valine-monoacetate})]$

La réaction du complexe formé entre Cu^{2+} et la proline fixés sur polystyrène chlorométhylée, et quelques acides aminés étudiée par Rogozhin et coll [32] a montré que l'énantiomère préféré est celui présentant une configuration opposée à celle du ligand dans la matrice. De nouveau il semble que la rétention des acides aminés est influencée par le substituant de C- α du ligand secondaire. Par la suite nous décrivons les mesures d'équilibre effectuées avec les systèmes discutés dans les chapitres précédents, c'est-à-dire la réaction.



où L = dpdene ou dpd

et L' = diamine ou acide aminé

V.1. Mesures et résultats

La réaction (3) implique une transformation de la structure planaire pour NiL en une structure octaédrique pour NiLL' , changement qui peut être observé par les spectres dans le domaine du visible. Il était donc indiqué d'utiliser les mesures d'absorption pour l'évaluation des constantes d'équilibre. Les mesures ont été effectuées à 436 nm pour $[\text{Ni}(\text{dpdne})]^{2+}$ et 445 nm pour $[\text{Ni}(\text{dpd})]^{2+}$, longueur d'onde où l'absorption du complexe planaire est maximum et où celle du complexe octaédrique est négligeable par rapport à la première. Pour les réactions avec les diamines une méthode graphique a été employée (figure 38), utilisant les conditions suivantes

$$K = \frac{[\text{MLL}']}{[\text{ML}][\text{L}]} \quad (4)$$

$$E = \epsilon_{\text{ML}} [\text{ML}] + \epsilon_{\text{MLL}'} [\text{MLL}'] \quad \text{où } \epsilon_{\text{ML}} \gg \epsilon_{\text{MLL}'}$$

pour la longueur
d'onde choisie

à condition que $c_L \sim [\text{L}'] \gg [\text{MLL}']$

on peut écrire

$$K = \frac{[\text{MLL}']}{(c_{\text{ML}} - [\text{MLL}']) c_L} \quad (5)$$

puisque

$$E_0 = \epsilon_{\text{ML}} c_{\text{ML}} \quad (6)$$

$$E = \epsilon_{ML} (c_{ML} - [MLL]) \quad (7)$$

$$\Delta E = E_0 - E = \epsilon_{ML} [MLL] \quad (8)$$

$$\frac{K c_{ML}}{\Delta E} - \frac{K}{\epsilon_{ML}} - \frac{1}{\epsilon_{ML} c_L} = 0 \quad (9)$$

Si l'on porte alors $1/\Delta E$ en fonction de $1/c_L$ on obtient des droites qui se croisent au point $1/c_L = 0$. Au point où $1/\Delta E = 0$ la constante K est égale à $-1/c_L$.

Les mesures ont été effectuées de la façon suivante:

Une solution de $[Ni(dpdene)]^{2+}$ ($2 \cdot 10^{-2} M$) est mélangée avec différentes quantités de la diamine et portée à un volume de

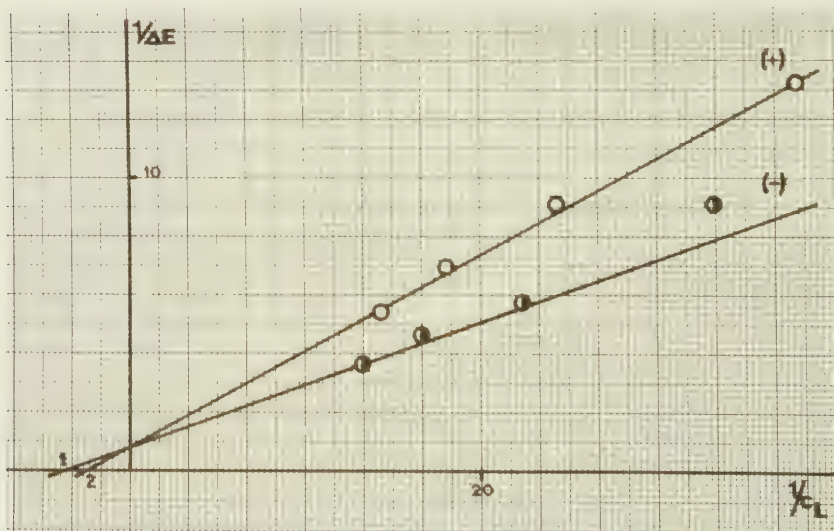


Figure 38 Méthode graphique pour l'évaluation des constantes d'équilibre pour $[Ni(dpdene)]^{2+}$ et d-el 1-pn

10 ml. Ces solutions sont mesurées à $25,5^{\circ}\text{C}$ dans une cuve de 4 cm (figure 39). La représentation graphique est indiquée dans la figure 38 pour la propylènediamine à titre d'exemple. Etant donné que la solution utilisée de (+)-pn n'était enrichie qu'à 37 % les valeurs réunies dans les tableaux 10 et 11 ont été corrigées.

Pour les acides aminés aucune réaction n'a été observée avec $[\text{Ni}(\text{dpdne})]^{2+}$. Avec $[\text{Ni}(\text{dpd})]$ en revanche une variation des spectres analogue à celle avec les diamines a été observée (figure 40).

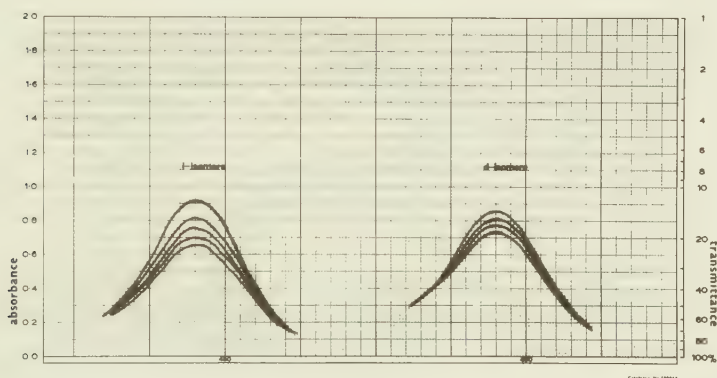


Figure 39 Variation du spectre dans la région du visible pour la réaction entre $[\text{Ni}(\text{dpden})]^{2+}$ et la propylène-diamine.

Nous supposons donc que $[\text{Ni}(\text{dpd})]^{2+}$ forme également des complexes octaédriques avec des acides aminés.

Pour la détermination des constantes d'équilibre la méthode graphique n'était pas possible, la condition $c_L \sim [L] \gg [MLL']$ posée auparavant n'étant pas réalisée. Par conséquent les constantes ont été évaluées selon (10).

de l'équation (3) en suit

$$K = \frac{[MLL']}{[ML][L]} \quad \text{si } \epsilon_{MLL'} \ll \epsilon_{ML}$$

$$\text{et } [ML] = \frac{E}{\epsilon_{ML}} \quad [L] = c_L - \frac{\Delta E}{\epsilon_{ML}}$$

$$[MLL'] = \frac{E_0}{\epsilon_{ML}} = \frac{E}{\epsilon_{ML}} = \frac{\Delta E}{\epsilon_{ML}}$$

on peut dire

$$K = \frac{\Delta E}{E \left(c_L - \frac{\Delta E}{\epsilon_{ML}} \right)} \quad (10)$$

Les conditions de mesure étaient les mêmes que pour les diamines sauf que la solution a été tamponnée à l'aide d'une solution tampon borate (0,1 M) de pH~10.

Le tableau 10 réuni les résultats obtenus pour les différents acides aminés mesurés. Ces valeurs représentent des valeurs moyennes de plusieurs mesures; la variation de ces mesures était inférieure à 4%.

A titre d'exemple, les valeurs obtenues à partir des spectres de la figure 40 pour les systèmes de $[Ni(dpd)]^{2+}$ avec D- et L-valine sont indiquées ci-après.

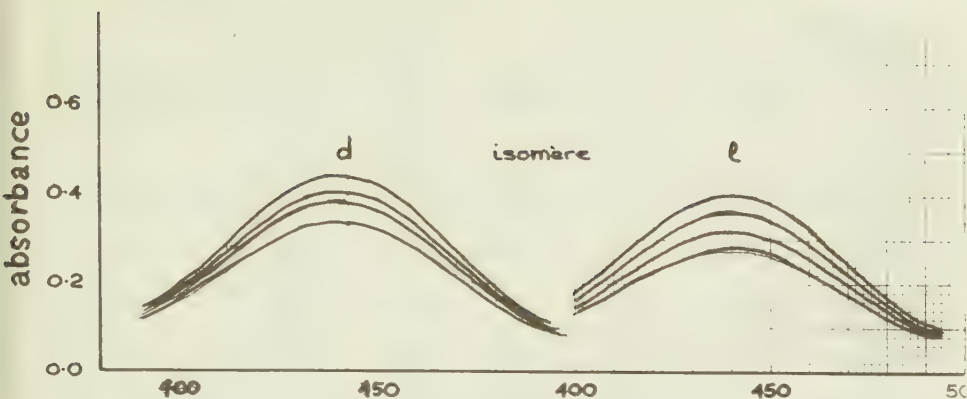


Figure 40 Variation du spectre dans la région du visible lors de la réaction entre $[\text{Ni}(\text{dpd})]^{2+}$ et D-et L-valine

Exemple $[\text{Ni}(\text{dpd})]^{2+}$ et D-et L-valine

$C = 2,28 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ cuvette à 4 cm

pH = 9,8

D-isomère

E	$[\text{M}]$ $\cdot 10^{-3}$	ΔE	$[\text{ML}]$ $\cdot 10^{-4}$	c_L $\cdot 10^{-3}$	$[\text{L}]$ $\cdot 10^{-3}$	K_D
0,44	1,92	0,08	3,50	4,40	4,05	45,0
0,40	1,75	0,12	5,26	6,60	6,07	49,5
0,38	1,66	0,14	6,14	8,80	8,18	45,2

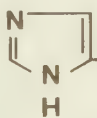
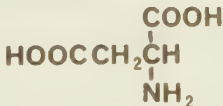
L-isomère

E	[M]	ΔE	[ML]	c_L	[L]	K_L ¹⁾
	$\cdot 10^{-3}$		$\cdot 10^{-4}$	$\cdot 10^{-3}$	$\cdot 10^{-3}$	
0,40	1,75	0,12	5,26	4,13	3,60	83,4
0,36	1,57	0,16	7,01	6,20	5,49	81,3
0,32	1,40	0,20	8,77	8,26	7,38	84,8
0,27	1,18	0,25	1,09	12,39	11,30	81,7

$$\chi = \frac{K_{LM}}{K_{DM}} = \frac{82,8}{46,6} = 1,77$$

1) Il s'agit de constantes apparentes. Etant donné que les mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions et que les pK_a des acides aminés sont les mêmes pour les deux antipodes optiques [D.S. Barnes, L.D. Pettit, réf. 4], le rapport des constantes est néanmoins significatif pour la stéréosélectivité.

$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	131	18,7	127	136,3	K_L
			1,26		χ
			101		K_D
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	89	17,1	250	168,2	K_L
			1,33		χ
			181		K_D
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{CHCH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	117	32,3	82,4	309,5	K_L
			1,69		χ
			48,6		K_D
 $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	165	39,5	292,5	676,9	K_L
			3,15		χ
			92,9		K_D
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HOCH}_2\text{CH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	105	16,5	364	231,3	K_L
			1,48		χ
			246		K_D
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \diagup \text{CH} \text{CH} \\ \quad \diagdown \quad \\ \text{HO} \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	119	33	395	390,9	K_L
			1,94		χ
			207		K_D
ACIDE AMINE*	PM	$[\alpha]$	K	$\Delta \Delta G$	

	155	46°	329	206,9	K_L
			1,42		χ
			232		K_D
	133		$K \sim 500$ $\chi < 1,05$		

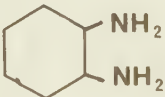
	110	47°	34	239,2	K_L
			1,5		χ
			51		K_D
	75	34,5°	180	586	K_L
			2,7		χ
			66		K_D
DIAMINE	PM	$[\alpha]$	K^{**}	$\Delta\Delta G$	

Tableau 10 Constantes d'équilibre et valeurs χ de $[\text{Ni}(\text{dpd})](\text{ClO}_4)_2$ avec les acides aminés et les diamines.

Les valeurs $\Delta\Delta G$ sont données en cal/mole
pH 9,7 à 10

* / Les acides aminés purs étaient livrés par
FLUKA S.A (Buchs, CH)

**/ Valeurs corrigées

$[\text{Ni}(\text{dpdene})(\text{dach})]^{2+}$	3,7	415,6	K_L
	2,15		χ
	8		K_D
$[\text{Ni}(\text{dpdene})(\text{pn})]^{2+}$	4	491,4	K_L
	2,3		χ
	1,7		K_D
COMPLEXE	K	$\Delta\Delta G$	

Tableau 11 Constantes d'équilibre et valeurs χ de
 $[\text{Ni}(\text{dpdene})](\text{ClO}_4)_2$ avec les diamines.

V.II. Discussion

Les résultats obtenus indiquent, que dans les conditions choisies une α -diamine coordonne aussi bien avec $[\text{Ni}(\text{dpdene})]^{2+}$ qu'avec $[\text{Ni}(\text{dpd})]^{2+}$; avec les acides aminés une réaction a été observée seulement avec $[\text{Ni}(\text{dpd})]^{2+}$. Ceci peut s'expliquer par le fait que Ni^{2+} comme atome central préfère l'azote comme atome coordinateur et que le passage de la structure planaire à la structure octaédrique est probablement plus difficile pour $[\text{Ni}(\text{dpdene})]^{2+}$ que pour $[\text{Ni}(\text{dpd})]^{2+}$.

En ce qui concerne la stéréosélectivité de la formation des complexes mixtes diastéréoisomères on peut constater que l'hypothèse énoncé dans les chapitres I et II est confirmée par les résultats obtenus.

En effet, les valeurs de χ obtenues sont sensiblement plus élevées que celles obtenues jusqu'à présent avec les mêmes ligands bidentés.

En relation avec la stéréosélectivité des acides aminés nous pouvons constater une influence de la nature et de la structure des différents substituents fixés au C- α . Ainsi la stéréosélectivité la plus faible est observée pour alanine, ne portant qu'un groupe méthyle et pour la leu ayant une ramification au C- γ . L'introduction d'un substituant au C- β semble augmenter cette sélectivité, comme il est montré par la différence entre leucine et valine. Cette augmentation semble également dépendre de la polarité du substituant, ainsi pour sérine et thréonine. Un cas tout à fait exceptionnel est représenté par la phénylalanine, qui semble trahir l'influence de plusieurs facteurs à la fois. Il est intéressant également de constater que l'histidine se range parmi les ligands portant un groupe polaire sur le carbone C- β . Pour histidine les plus grands effets stéréosélectifs ont été observés dans les systèmes où elle fonctionne comme ligand tridenté. L'analogie avec les autres acides aminés permet de conclure que dans notre système l'histidine réagit en tant que ligand bidenté. Nous ne pouvons toute fois savoir si la coordination se fait avec le groupe imidazol ou avec le groupe carboxylate en plus du groupe $-\text{NH}_2$.

VI. CINÉTIQUE DE LA COORDINATION D'UN ACIDE AMINE AVEC $[\text{Ni}(\text{dpd})]^{2+}$

La coordination d'un acide aminé avec $[\text{Ni}(\text{dpd})]^{2+}$ en solution basique n'est pas instantanée. Pour la détermination des constantes d'équilibre, il était nécessaire d'attendre plusieurs heures après avoir mélangé les réactifs pour obtenir une solution avec une absorption stable. Il nous semblait donc intéressant de déterminer la vitesse de cette réaction pour au moins un exemple. Cette mesure devrait nous indiquer si dans le système étudié, il existe également une stéréosélectivité de nature cinétique.

L'exemple que nous avons choisi était la réaction entre $[\text{Ni}(\text{dpd})]^{2+}$ */ et D- ou L-phénylalanine comme la figure 41 le montre, les deux isomères de l'acide aminé réagissent avec une vitesse nettement différente. La stéréosélectivité cinétique est pourtant plus

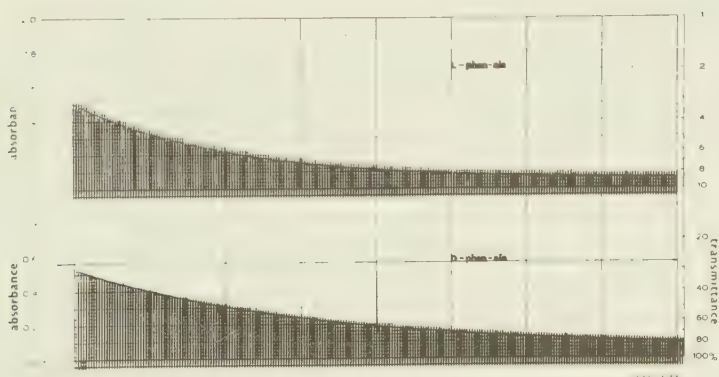
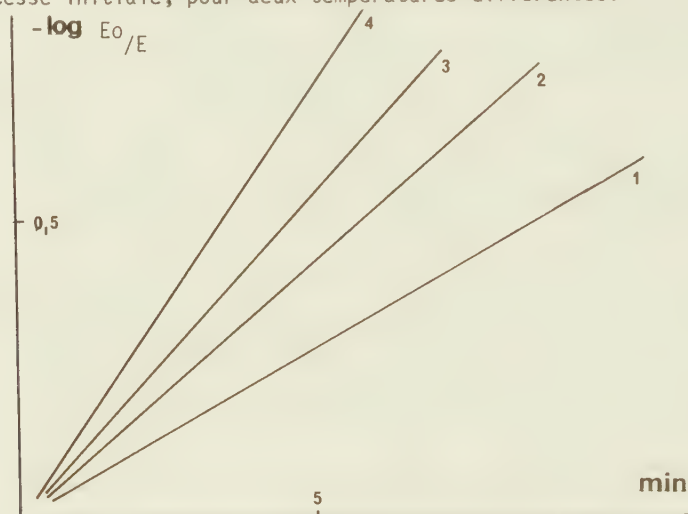


Figure 41 Représentation d'une mesure cinétique de $[\text{Ni-R,S,R-(dpd)}]^{2+}$ et D-et L-phénylalanine.

*/ Le complexe utilisé pour cet essai est celui auquel nous avons attribué la formule XXIX.

faible que celle observée pour les constantes d'équilibre. La réaction montre une cinétique de pseudo - premier ordre au début (figure 41); vers la fin la cinétique devient plus compliquée étant donné que la réaction aboutit à un état d'équilibre. Le tableau 12 indique les constantes de vitesse calculées sur la base de la vitesse initiale, pour deux températures différentes.



COMPLEXE	T °C	A A	pH	K sec ⁻¹	χ	No
	25	phenala D	9,85	$9,33 \cdot 10^{-4}$	1,53	1
		L	9,80	$1,43 \cdot 10^{-3}$		3
	35	D	9,80	$1,83 \cdot 10^{-3}$	1,41	2
		L	9,75	$2,58 \cdot 10^{-3}$		4

Tableau 12 Vitesse de la réaction de $[\text{Ni}(\text{dpd})]^{2+}$ avec

D- ou L-phénylalanine

$$[\text{Ni}(\text{dpd})]^{2+} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{phenala}] = 3,0 \cdot 10^{-1} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 9,8 \text{ (tampon borat, } c = 0,1 \text{ M)}$$

Il va de soi, qu'il serait prématuré de discuter un mécanisme de cette réaction. A ce sujet une meilleure connaissance du produit formé ainsi qu'une étude approfondie de la cinétique de la réaction serait nécessaire.

VII. PARTIE EXPERIMENTALE

VII.1. SynthèsesVII.1.1. Préparation de la propylènediamine optiquement active

La propylènediamine optiquement active a été obtenue en suivant les méthodes décrites par C. Bailar [36] et F. Dwyer [37] :

81 g (0,54 mole) d'acide L(+)-tartrique sont dissous dans de l'eau chaude. Après refroidissement de la solution dans un bain de glace on y ajoute 20 g (0,27 mole) de d,l-propylènediamine en petites portions de sorte à maintenir la température de la solution inférieure à 30°C. Le précipité formé est redissous en chauffant la solution. On laisse refroidir lentement à température ambiante et ensuite pendant une nuit dans le réfrigérateur. Le précipité de bitartrate de propylènediamine est filtré, lavé à l'eau glacée et à l'éthanol, puis séché. Une deuxième portion est obtenue par adjonction d'acide acétique glacial et cristallisation pendant une nuit dans le réfrigérateur. Le précipité formé est traité de la même façon que le précédent. Les deux précipités sont réunis et recristallisés dans 600 ml d'eau et 40 ml d'acide acétique glacial. A chaque nouvelle recristallisation on diminue la quantité d'eau de 40 ml et celle de l'acide acétique de 3 ml. Après dix recristallisations, la pureté du diastéréomère, contrôlée par la variation du point de fusion paraît suffisante :

p.f. : 139 - 142° non corr. (litt. : 143°)

rendement : 35 g = 70 % du rdt. théorique

Pour isoler la propylènediamine optiquement active on ajoute d'abord une quantité équivalente de KCl à la solution saturée du diastéréomère. Le bitratre de potassium est filtré et le filtrat saturé avec KOH. La couche supérieure contenant la (-)-propylènediamine est séparée, distillée sur KOH et le distillat séché avec de l'hydruure de calcium. Finalement on distille sur sodium :

p.e. : 121°C (litt. $120,5^{\circ}\text{C}$)

$[\alpha]_{\text{D}}^{25}$: $-34,5^{\circ}\text{C}$ (litt. $-34,2^{\circ}\text{C}$)

Rendement : 24,5 g (70 % du rdt. théorique)

Le faible rendement (70 %) s'explique par la grande solubilité de la propylènediamine dans l'eau.

La préparation du dextro-isomère se fait à l'aide du complexe de Co(III). Tous les filtrats des opérations précédentes sont réunis et évaporés sur un bain d'eau et sous un fort courant d'air. Ainsi la plus grande partie de l'acide acétique est éliminée. Il reste un liquide très visqueux qui est mélangé avec des pastilles de KOH jusqu'à réaction alcaline et ensuite une quantité supplémentaire de 100 g. Le mélange est distillé et le distillat est neutralisé avec HCl (10N). On ajoute 82 g de $\text{Co(II)SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et 25 g de charbon actif et on fait passer un courant d'air à travers la solution pendant 24 heures à température ambiante. Le charbon actif est filtré et lavé à l'eau chaude, on ajoute du tartrate de Ba à la solution et on agite le mélange à 90° pendant deux heures. Ensuite on filtre le précipité (BaSO_4), on réduit le volume du filtrat à un dixième par évaporation et on ajoute un volume égal de EtOH. Une huile rouge se sépare et cristallise si on la laisse

pendant une nuit dans le réfrigérateur. Les cristaux d'abord séchés à l'air, puis chauffés pendant une heure à 90°C , sont bien mélangés avec du métabisulfite de potassium et de l'hydroxyde de sodium. Ce mélange est distillé sur une flamme ouverte et le filtrat est redistillé sur KOH.

p.e. : $118 - 120^{\circ}\text{C}$
 $[\alpha]_D^{25}$: $12,7^{\circ}\text{C}$ (pureté optique 37 %)
 rendement : 21 g (60 % du rdt. théorique)

VII.1.2. Préparation de la diaminocyclohexane optiquement active

La séparation du trans-diaminocyclohexane (DACH) en antipodes optiques est effectuée selon la méthode de Reinhold, Pearson [38] :

On ajoute 30 g (0,26 m) de DACH fraîchement distillé (p.e. 187°C dans une solution chaude (95°) de 80 g (0,54 mole) d'acide L-(+)-tartrique dans 200 ml d'eau qui se trouve dans un ballon à trois cols muni d'un agitateur et d'un réfrigérant. Le mélange réactionnel reste clair. On laisse refroidir lentement. Le précipité formé est filtré et recristallisé une fois dans un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ (50 : 50). Le sel diastéréoisomère obtenu est dissous dans l'eau et un équivalent de K_2SO_4 est ajouté à la solution afin de précipiter le bitartrate de potassium. Ce dernier est filtré et le filtrat est traité avec un excès de KOH solide. Il se forme un précipité de K_2SO_4 et deux couches qui sont séparées. La couche supérieure contenant l'amine est d'abord séchée avec des pastilles de KOH et ensuite avec

de l'hydrure de calcium, puis distillée.

rendement : 9 g = 60 % du rdt. théorique

$[\alpha]_D^{25}$: -47^0 (c = 5 % dans la toluène).

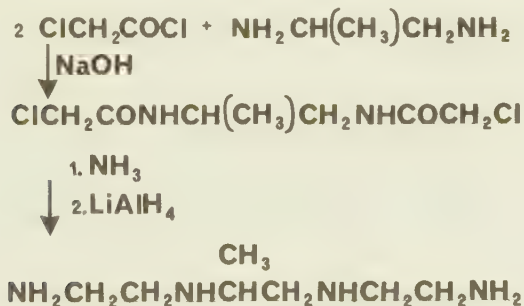
Afin d'isoler (+)-DACH un équivalent de K_2SO_4 est ajouté aux filtrats réunis, précipitant ainsi à nouveau le bitartrate de potassium. Le précipité est filtré et le filtrat évaporé à sec. On continue l'opération d'une façon identique comme cela a été décrit précédemment pour l'antipode lévogyre.

rendement : 7 g (45 % du rdt. théorique

$[\alpha]_D^{25}$: (+) 17^0 , pureté optique 36 %

VII.1.3. Préparation de la 5-méthyletriène

La synthèse a été effectuée d'après M. Goto et coll [ref. 17] dont le schéma de réaction est montré ci-dessous.



VII.2. Techniques d'analyses.

Spectroscopie UV et visible.

Les spectres d'absorption ont été effectués sur un spectrophotomètre Unicam Sp 800.

Spectroscopie IR.

Les spectres infrarouges ont été effectués sur un appareil Perkin-Elmer, modèle 521, à partir de disque de KBr contenant de 0,3 à 0,5 % de substance.

Résonance magnétique nucléaire.

Les spectres NMR ont été obtenus des produits dissous dans le D_2O et le TMS comme standard interne. Ils ont été effectués sur un appareil Varian A-60.

Rotation.

Les rotations à des longueurs d'onde fixes ont été mesurées sur un polarimètre Perkin-Elmer 141 et dans des cuves de 1 ml à 5 ml, d'une longueur de 10 cm.

Spectre de masse.

Le spectre de masse a été pris sur un appareil Hitachi-Perkin Elmer RMN-6L.

Spectres ORD et CD.

Les spectres ORD ainsi que les spectres CD ont été effectués dans les laboratoires de la S.A. Hoffmann-La Roche à Bâle, sous la direction de Monsieur le Dr Noack, auquel j'aimerais exprimer ici ma gratitude pour ce travail. L'appareil ORD a été construit par le Dr F. Buckhard, tandis que l'appareil CD est le modèle 185 de l'entreprise Jouan Paris.

VIII. RESUME

La réaction entre l'acétone et la tris-(-)-propylènediamine-nickel (II) fournit deux produits, le complexe macrocyclique $[\text{Ni-Me}_8\text{-14-diène-N}_4]$ (jaune) et un produit violet de composition $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_8\text{Cl}_2\text{Ni}$ et qui a pu être identifié comme étant le perchlorate de (diamino-1,9-pentaméthyle-1,4,6,6,9-diaza-3,7-nonène-3)(éthylènediamine)nickel(II) ($[\text{Ni}(\text{dpdne})(\text{en})](\text{ClO}_4)_2$). Dans l'eau la molécule d'éthylènediamine dissocie facilement donnant ainsi une solution jaune du complexe planaire $[\text{Ni}(\text{dpdne})]^{2+}$.

Ce complexe a été réduit catalytiquement et on a pu montrer que cette réaction se fait stéréosélectivement de sorte que la forme planaire ne donne qu'un des deux diastéréoisomères possibles. L'autre diastéréoisomère est obtenu en quantité variable suivant la concentration d'une diamine présente dans le système. Une hypothèse pour la structure absolue des deux stéréoisomères ainsi que pour la forme non réduite a été proposée sur la base des spectres ORD et CD.

Le complexe saturé réagit avec des ligands bidentés tels que les diamines et des acides aminés donnant un complexe octaédrique en solution. La stéréosélectivité de cette coordination a été déterminée. Dans l'exemple de phénylalanine la vitesse de la coordination a été mesurée et l'existence d'un effet stéréosélectif cinétique démontrée.

L'importance de la stéréosélectivité pour différents acides aminés a été discutée sur la base de considérations stéréochimiques. Il a été trouvé que ces effets stéréosélectifs sont

nettement plus grand que ceux trouvés jusqu'à présent pour des systèmes semblables confirmant ainsi l'hypothèse que la stéréosélectivité dans les complexes mixtes dépend fortement de la nature du ligand utilisé en tant que matrice.

ABREVIATION

Spectres

AB	Absorption
CD	Dicroïsme circulaire
ORD	Rotation - dispersion
RMN	Résonance magnétique nucléaire

Composés

en	éthylènediamine
pn	propylènediamine
DACH	diaminocyclohexane
trien	triéthylènetetramine
PDTA	propylènediaminetetraacétique
dpd	diamino-1,9-pentaméthyle-1,4,6,6,9-diaza-3,7-nonane
dpdene	diamino-1,9-pentaméthyle-1,4,6,6,9-diaza-3,7-nonène-3
[14 -diène-N ₄]	octaméthyle-3,5,7,7,10,12,14,14-tetraaza-1,4,8,11-cyclotetradéca-
[Me ₈ - 14 -diène-N ₄]	diène-4,11.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) E.KLABUNOVSKI et col. Izv. Akad.Nauk SSSR Ser. Kim 9, 2047 (1971)
- 2) J.YOSHIMURA et col. Bull.Chem.Soc. Jap. 45, 916 (1972)
- 3) P.BONVICINI, A.LEVI
G.MODENA, G.SCORRANO Chem.Comm. 21, 1188 (1972)
- 4) D.S.BARNES, L.D.PETTIT Chem.Comm. 19, 1000 (1970)
- 5) P.J.MORRIS, R.B.MARTIN J.Inorg. Nucl. Chem. 32, 2891 (1970)
A.T.ADVANI, H.M.IRVING
L.D.PETTIT J.Chem. Soc. A 2649 (1970)
- 6) F.HUMBEL, D.VONDERSCHMITT
K. BERNAUER Helv. Chim. Acta 53, 1983 (1970)
- 7) K.BERNAUER, M.F.JEANNERET
D.VONDERSCHMITT Helv. Chim. Acta 54, 297 (1971)
- 8) F.DWYER, D.GARVAN J. Amer. Chem. Soc. 83, 2610 (1961)
- 9) R.GILLARD Inorg. Chim. Acta, Rev.1, 69 (1967)
- 10) J.NEAL Inorg. Chem. 7, 2405 (1968)
- 11) G.R.BRUBAKER,
D.P. SCHAEFER Coord. Chem. Rev. 7, 161 (1971)
- 12) F.BASOLO J. Amer. Chem. Soc. 70, 2634 (1948)
- 13) A.M.SARGESON, G.SEARLE Inorg. Chem. 6, 787 (1967)
- 14) H.G.HAMILTON Dissertation, State Univ.New Mexico (1967)
- 15) D.A.BUCKINGHAM, P.A.MARZILLI
A.M.SARGESON Inorg. Chem. 6, 1032 (1967)
J.SELBIN, J.C.BAILAR J. Amer. Chem. Soc. 82, 1524 (1960)

- 16) R.G.ASPERGER, C.F.LIU J. Amer. Chem. Soc. 89, 1533 (1967)
- 17) M.GOTO, M.SABURI,
S.YOSHIKAWA Inorg. Chem. 8, 358 (1969)
- 18) B.BOSNICH Proc. Roy. Soc. (London) A 297, 88 (1967)
- 19) R.G.ASPERGER, C.F.LIU Inorg. Chem. 6, 796 (1967)
- 20) E.KYUNO, J.C.BAILAR J. Amer. Chem. Soc. 88, 5447 (1966)
- 21) K.BERNAUER, B.GUENTERT résultats non publiés
- 22) K.SAITO communication privée (1970)
- H.ITO, J.FUJITA Bull. Chem. Soc. Jap. 44, 741 (1971)
- 23) N.F.CURTIS J. Amer. Chem. Soc. 82, 4409 (1960)
- 24) N.F.CURTIS Coord. Chem. Rev. 3, 3 (1968)
- 25) M.L.BLIGHT, N.F.CURTIS J. Chem. Soc. 1204 (1962)
- 26) N.F.CURTIS, D.S.A.SWANN
 T.N.WALTERS, J.MAXWELL J. Amer. Chem. Soc. 91, 4588 (1969)
- 27) E.J.COREY, J.C.BAILAR J. Amer. Chem. Soc. 81, 2620 (1959)
- 28) M.WERMEILLE, E.SLEDZIEWSKA
 K.BERNAUER Helv. Chim. Acta, sous presse
- 29) L.G.WARNER, D.H.BUSCH C. A. 72, 54 602 c (1970)
- 30) L.G.WARNER, D.H.BUSCH J. Amer. Chem. Soc. 91, 4092 (1969)
- 31) B.E.LEACH, R.G.ANGELICI J. Amer. Chem. Soc. 91, 6296 (1969)
- 32) V.A.DAVANKOV, S.V.ROGOZHIN
 A.A.KURGANOV Izv. Akad. Nauk USSR Ser. Kim. 1, 204 (1970)
- 33) J.E.HIX, M.M.JONES J. Amer. Chem. Soc. 90, 1723 (1968)
- 34) M.ROESLI, D.VONDERSCHMITT
 K.BERNAUER travail non publié

- 35) G. SCHWARZENBACH, A. WILLI
R.O. BACH
Helv.chim. acta 30, 1303 (1947)
- 36) J.C. BAILAR, H.B. JONASSEN
A.D. GOTT
J. Amer.Chem.Soc. 74, 3131 (1952)
- 37) F.P.DWYER
F.L. GARVAN
J. Amer.Chem.Soc. 81, 290 (1959)
- 38) P.E. REINBOLD,
K. PEARSON
Inorg. Chem. 9, 2326 (1970)

